

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 5 月 16 日 (16.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/38524 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 15/20, 15/56, Masakazu). 細川地潮 (HOSOKAWA, Chishio); 〒
C07D 333/16, C09K 11/06, H05B 33/14 299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09659 (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒
105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネッ
(22) 国際出願日: 2001 年 11 月 5 日 (05.11.2001) クス2号館4階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, IN, JP, KR.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) 優先権データ:
特願2000-339938 2000 年 11 月 8 日 (08.11.2000) JP 添付公開書類:
— 国際調査報告書
(71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁
目1番1号 Tokyo (JP). — 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。
- (72) 発明者: 池田秀嗣 (IKEDA, Hidetsugu). 新井宏
昌 (ARAI, Hiromasa). 舟橋正和 (FUNAHASHI, 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: A novel compound which has a diphenylanthracene structure in the center and an aryl-substituted specific structure at an end thereof; and an organic electroluminescent element comprising a pair of electrodes and formed therebetween a thin organic-compound film which is either a luminescent layer or a multilayer structure including a luminescent layer, wherein at least one layer of the thin organic-compound film contains the novel compound. The novel compound has a high luminescent efficiency, excellent heat resistance, and a long life and emits a blue luminescence with a satisfactory color purity. The organic electroluminescent element utilizes this novel compound.

(57) 要約:

本発明の新規化合物は、中心にジフェニルアントラセン構造を持ち、末端にア
リール基で置換された特定構造を有し、有機エレクトロルミネッセンス素子は、
一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してな
る有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも
一層が、上記新規化合物を含有する。発光効率が高く、耐熱性に優れ、寿命が長
く、色純度が良い青色系に発光する新規化合物及びそれを利用した有機エレクト
ロルミネッセンス素子提供する。

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、発光効率が高く、耐熱性に優れ、寿命が長く、色純度が良い青色系に発光する新規化合物及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

背景技術

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

従来の有機EL素子は、無機発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。最近の有機EL素子は徐々に改良されているものの、未だ十分な発光効率、耐熱性、寿命を有していなかった。

例えば、特開平8-12600号公報にはフェニルアントラセンの2又は3量体の化合物を用いた有機EL素子が開示されているが、この化合物を利用した有機EL素子は、アントラセンを2又は3含み共役基で連結するため、エネルギーギャップが小さくなり、青色発光の色純度が劣っていた。また、この化合物は酸

化しやすく不純物が存在し易く精製という点で問題があった。そこで、アントラセンの1, 9位にナフタレン置換した化合物やジフェニルアントラセンのフェニル基にm位アリール置換を行った化合物を用いた有機EL素子が試みられているが、発光効率が低く実用的ではなかった。

また、特開平11-3782号公報には、ナフタレン置換したモノアントラセン誘導体を用いた有機EL素子が開示されている。しかしながら、発光効率が1 cd/A程度と低く実用的ではなかった。さらに、米国特許第5972247号明細書には、フェニルアントラセン構造を有する化合物を用いた有機EL素子が開示されている。しかしながら、この化合物はm位にアリール置換を行っているため耐熱性は優れているものの、発光効率が2 cd/A程度と低く実用的ではなかった。

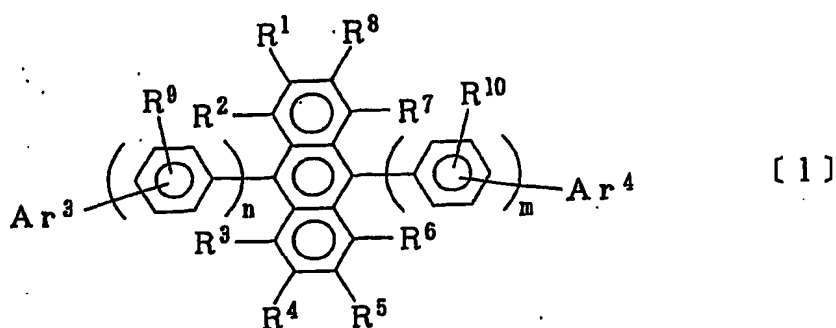
発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、発光効率が高く、耐熱性に優れ、寿命が長く、色純度が良い青色系に発光する新規化合物及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する新規化合物およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、中心にジフェニルアントラセン構造を持ち、末端にアリール基で置換された特定構造の新規化合物を利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明の新規化合物は、下記一般式〔1〕、〔1'〕及び〔2〕～〔5〕で示される化合物である。

一般式〔1〕



〔式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。

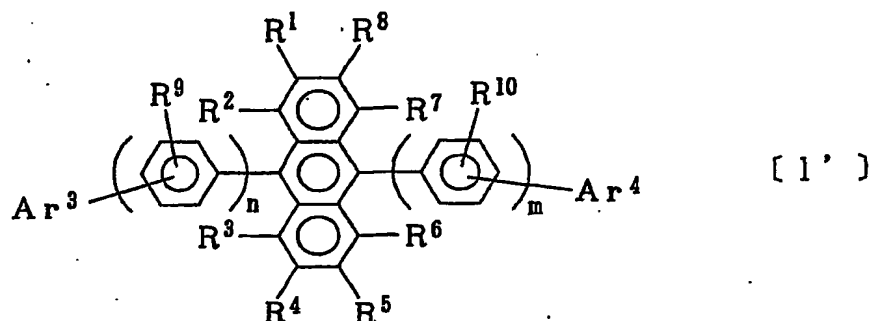
Ar^3 及び Ar^4 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素数2～10のアルケニル基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数4～40のアルケニル基である。

n は1～3、 m は1～3である。

ただし、 Ar^3 及び Ar^4 がアルケニル基で、かつ $n=m=1$ の場合を除く。

]

一般式〔1'〕

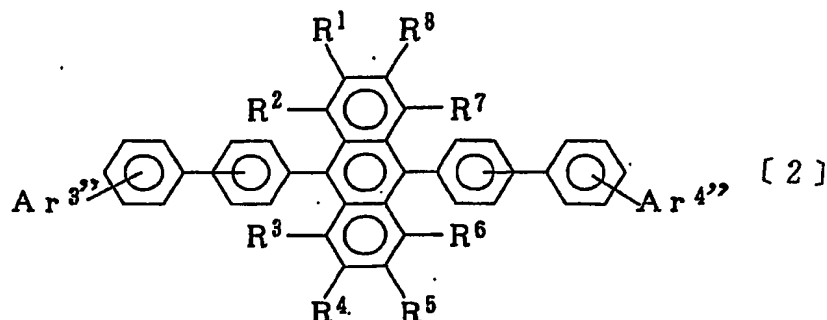


〔式中、R¹～R¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。〕

Ar³ 及び Ar⁴ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素数2～10のアルケニル基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数4～40のアルケニル基である。

nは1～3、mは1～3である。ただし、n=mの場合を除く。]

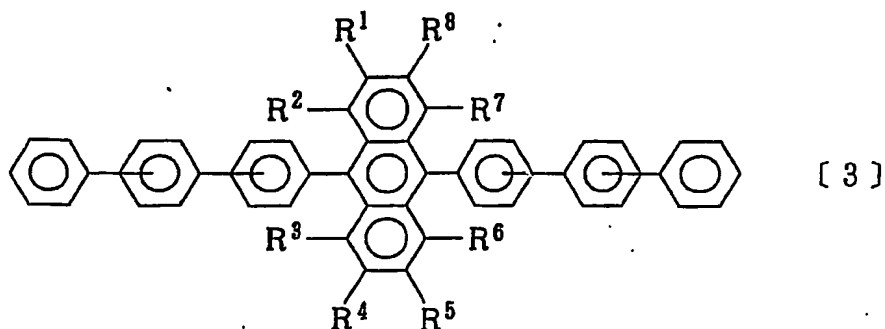
一般式〔2〕



〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。〕

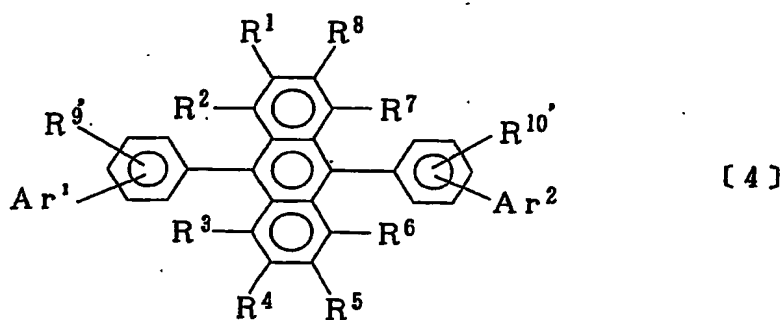
$Ar^{3''}$ 及び $Ar^{4''}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数4～40のアルケニル基である。〕

一般式〔3〕



〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7 ～ 30 のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10 ～ 30 の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の複素環基である。〕

一般式〔4〕



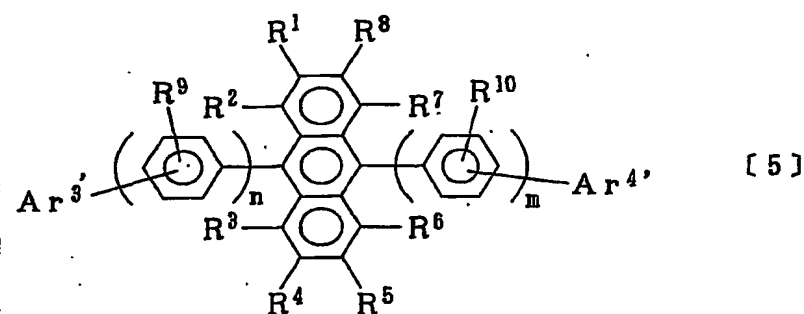
〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のア

ルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基である。

R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 8～30 のアルケニル基である。

Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリール基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基である。]

一般式〔5〕



〔式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のア

ルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリアルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7 ～ 30 のアリアルアルキル基、未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10 ～ 30 の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の複素環基である。

ただし、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも一つは、アルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アリアルアルキル基、単環基、縮合多環基又は複素環基である。

Ar^3 及び Ar^4 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 8 ～ 30 のアルケニル基である。

n は 1 ～ 2、 m は 1 ～ 2 である。]

本発明の有機 EL 素子は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、上記一般式〔1〕、〔1'〕及び〔2〕～〔5〕で示されるいずれかの新規化合物を含有する。

前記発光層は、上記一般式〔1〕、〔1'〕及び〔2〕～〔5〕で示されるいずれかの新規化合物を含有することが好ましい。

前記発光層は、上記一般式〔1〕、〔1'〕及び〔2〕～〔5〕で示されるいずれかの新規化合物と蛍光性のドーパントとを含有していてもよい。

本発明の有機 EL 素子は、ピーク波長が 460 nm 以下の発光であることが好ましい。

前記蛍光性のドーパントは、アミン系化合物であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施例 1 における有機エレクトロルミネッセンス素子のスペクトルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の青色発光する有機EL素子に有用な新規化合物は、上記一般式〔1〕、〔1'〕及び〔2〕～〔5〕のいずれかで示される。

上記一般式〔1〕及び〔1'〕における $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。

上記一般式〔1〕及び〔1'〕における Ar^3 及び Ar^4 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素数2～10のアルケニル基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数4～40のアルケニル基である。

上記一般式〔1〕及び〔1'〕における n は1～3、 m は1～3である。ただし、一般式〔1〕においては、 Ar^3 及び Ar^4 がアルケニル基で、かつ $n=m=1$ の場合を除く。また、一般式〔1'〕においては、 $n=m$ の場合を除く。

上記一般式〔2〕における $R^1 \sim R^8$ は、一般式〔1〕における $R^1 \sim R^8$ と同様である。

上記一般式〔2〕における $Ar^{3'}$ 及び $Ar^{4'}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基であり、置換基は一般式〔1〕における Ar^3 及び Ar^4 と同様である。

上記一般式〔3〕における $R^1 \sim R^8$ は、一般式〔1〕における $R^1 \sim R^8$ と同様である。

上記一般式〔4〕における $R^1 \sim R^8$ は、一般式〔1〕における $R^1 \sim R^8$ と同様であり、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数8～30のアルケニル基である。

上記一般式〔4〕における Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーロキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。

上記一般式〔4〕の化合物は、 R^9 及び R^{10} がアルケニル基であることから、有機EL素子に用いた場合、蛍光性が高くなり、発光効率が向上する。

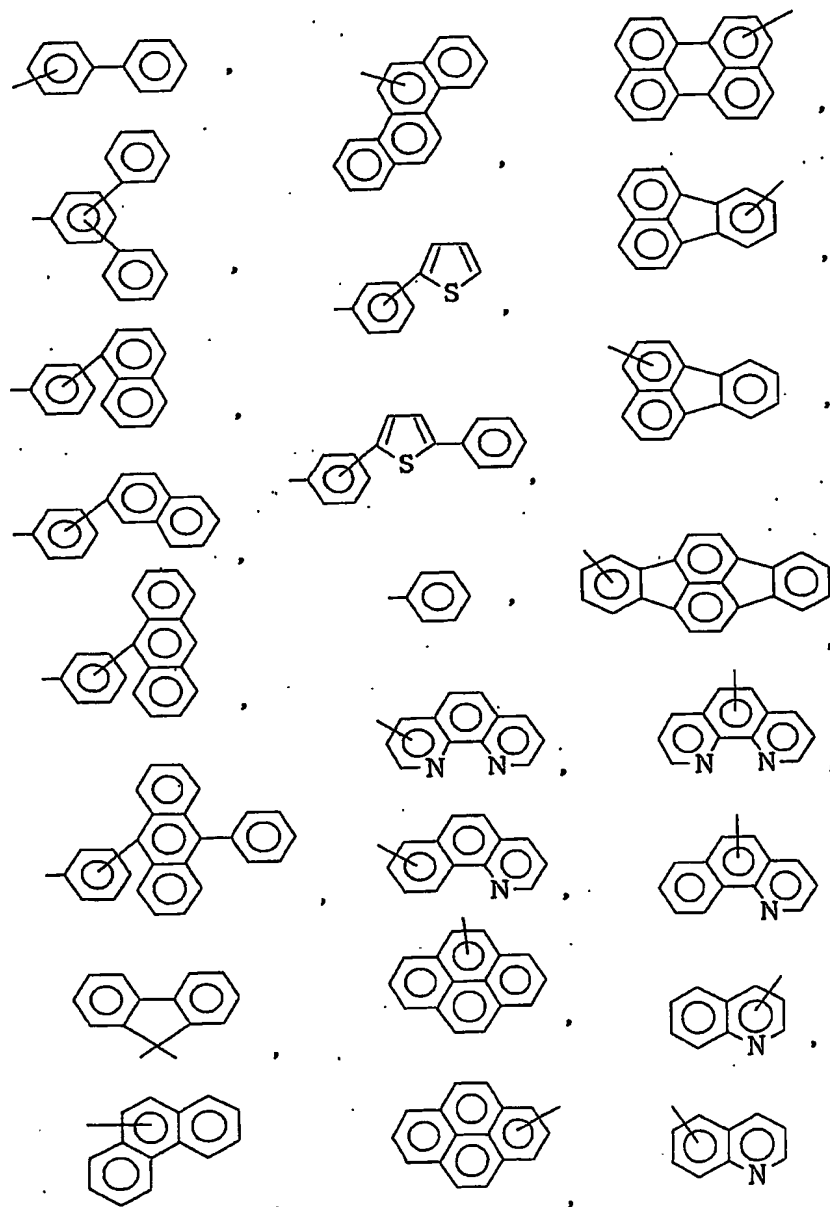
上記一般式〔5〕における $R^1 \sim R^{10}$ は、一般式〔1〕における $R^1 \sim R^8$ と同様である。ただし、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも一つは、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、単環基、縮合多環基又は複素環基である。

上記一般式〔5〕における Ar^3 及び Ar^4 は、それぞれ独立に、置換もしくは

は未置換の炭素原子数 8 ～ 30 のアルケニル基である。

上記一般式〔5〕の化合物は、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも一つが、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、単環基、縮合多環基又は複素環基であることから、有機EL素子に用いた場合、発光面の発光均一性が高くなり、欠陥が発生しにくくなる。

上記 $Ar^1 \sim Ar^4$ として、例えば、



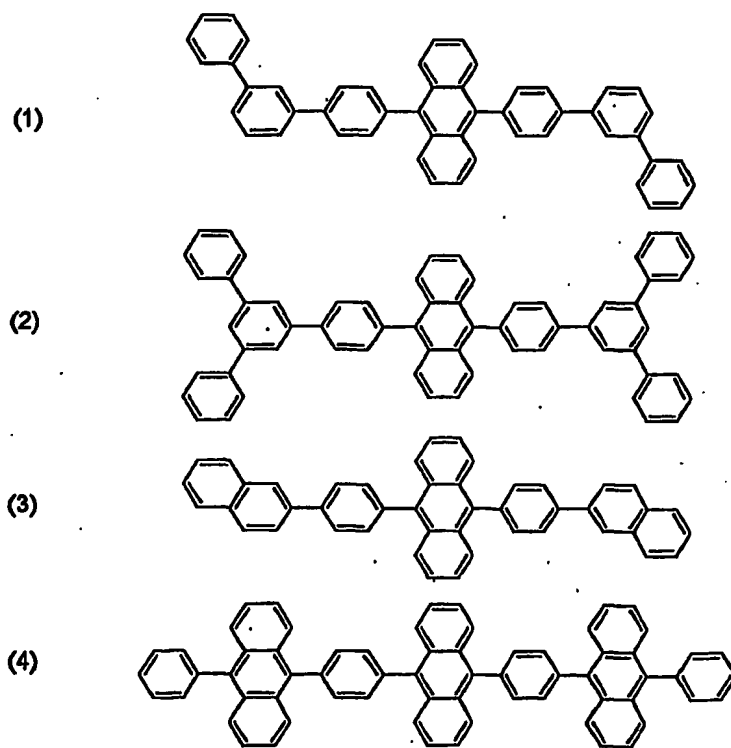
及びこれらのアルキル置換体、アルコキシ置換体又はアリール置換体が挙げられる。

本発明の有機EL素子は、上記したように、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、上記一般式〔1〕、〔1'〕及び〔2〕～〔5〕で示されるいずれかの新規化合物を含有する。

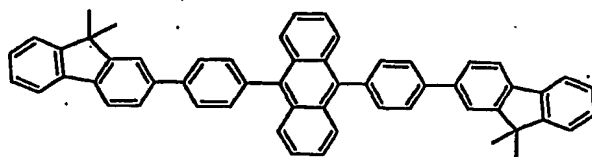
前記有機化合物薄膜には、上記一般式〔1〕、〔1'〕及び〔2〕～〔5〕で示されるいずれかの新規化合物が、1～100mol%含有されていることが好ましく、10～98mol%含有されているとさらに好ましい。

本発明の有機EL素子は、青色系の発光をするものである。

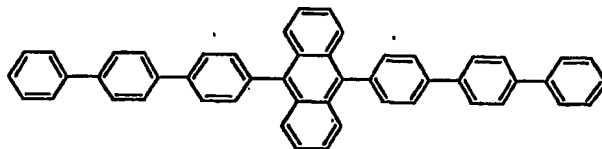
以下に、本発明の一般式〔1〕、〔1'〕及び〔2〕～〔5〕の化合物の代表例(1)～(43)を例示するが、本発明はこの代表例に限定されるものではない。



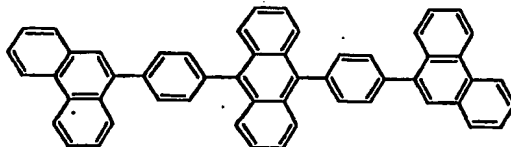
(5)



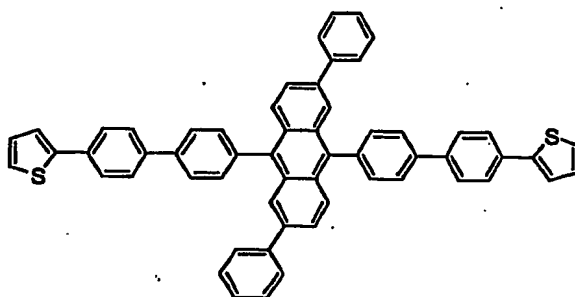
(6)



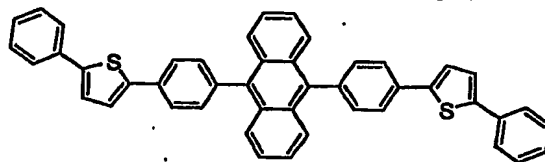
(7)



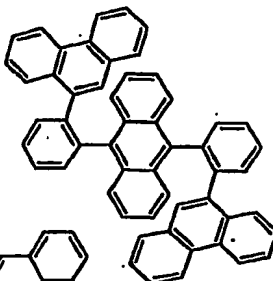
(8)



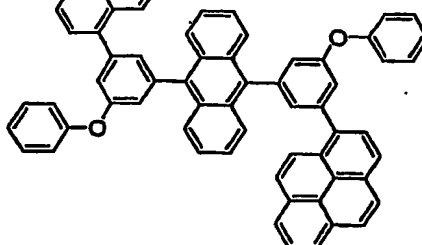
(9)



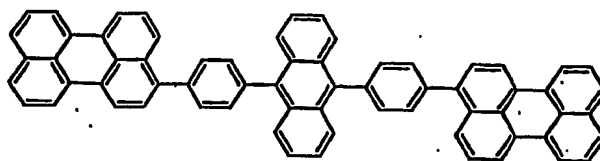
(10)



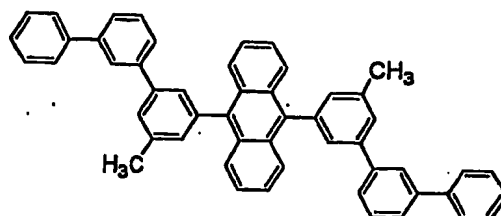
(11)



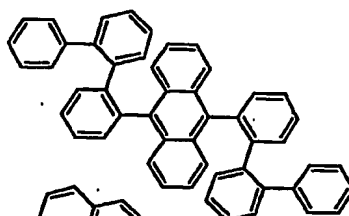
(12)



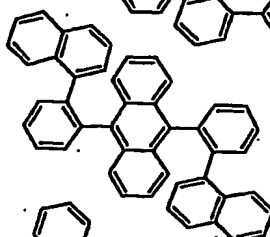
(13)



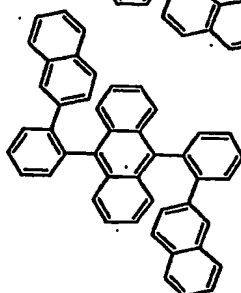
(14)



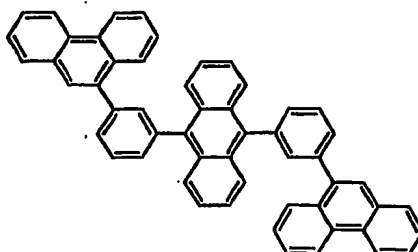
(15)



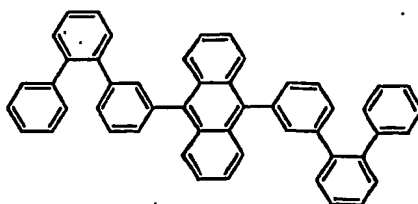
(16)



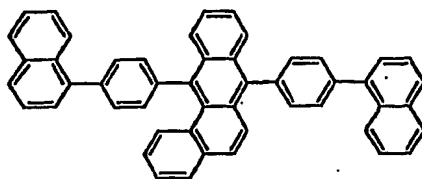
(17)



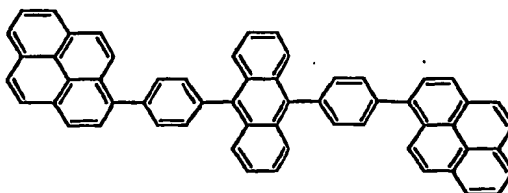
(18)



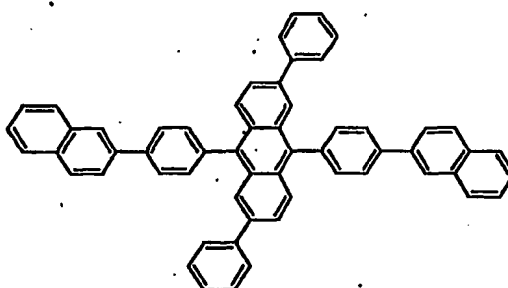
(19)



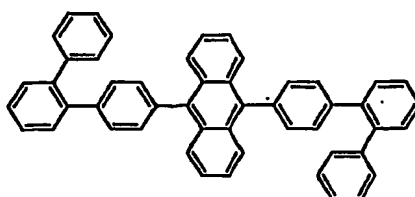
(20)



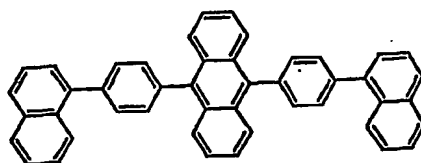
(21)



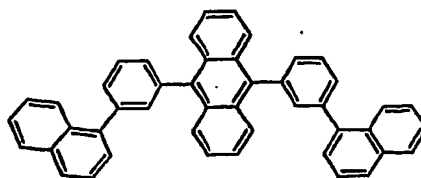
(22)



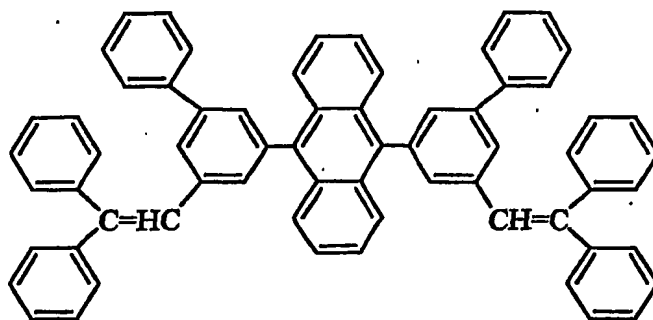
(23)



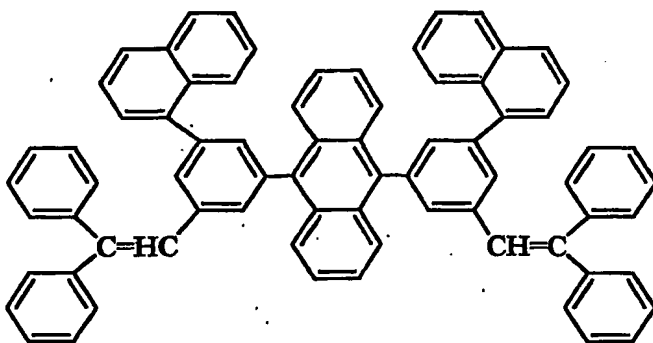
(24)



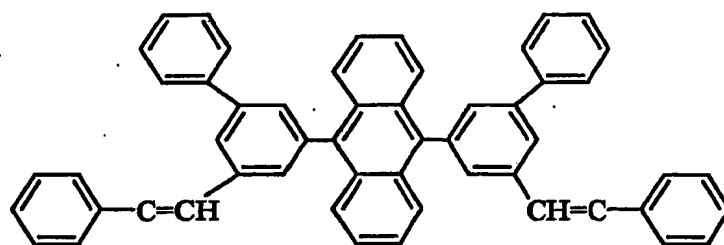
(25)



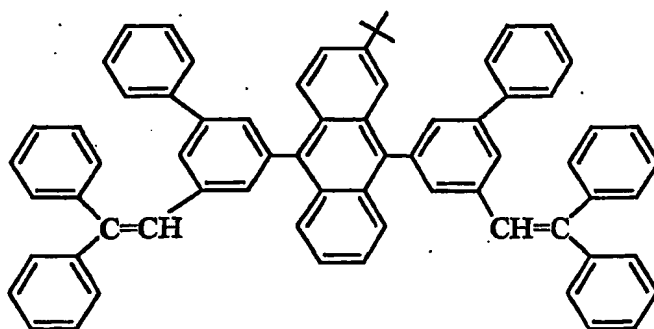
(26)

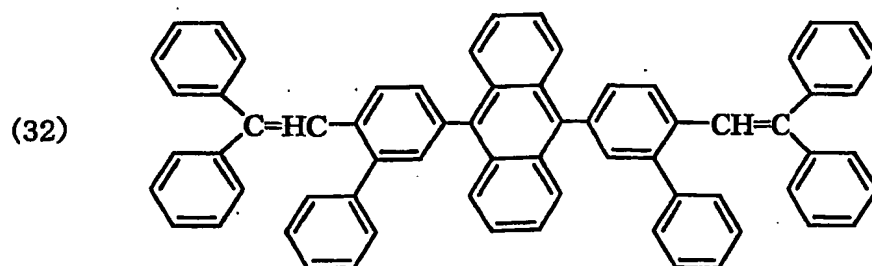
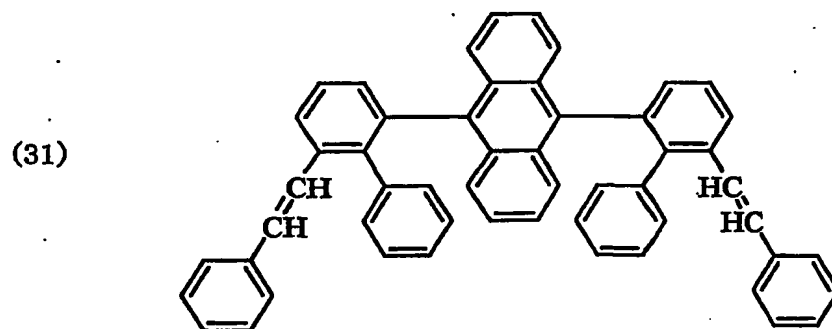
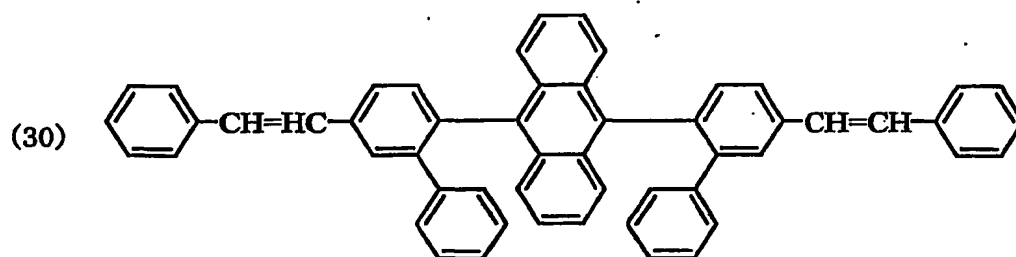
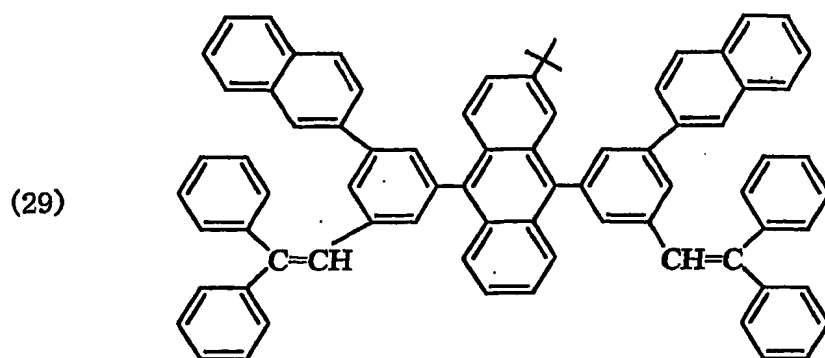


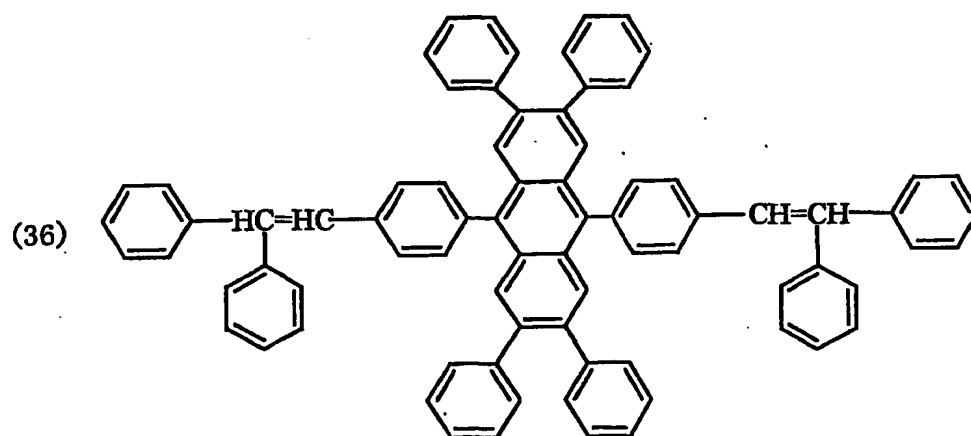
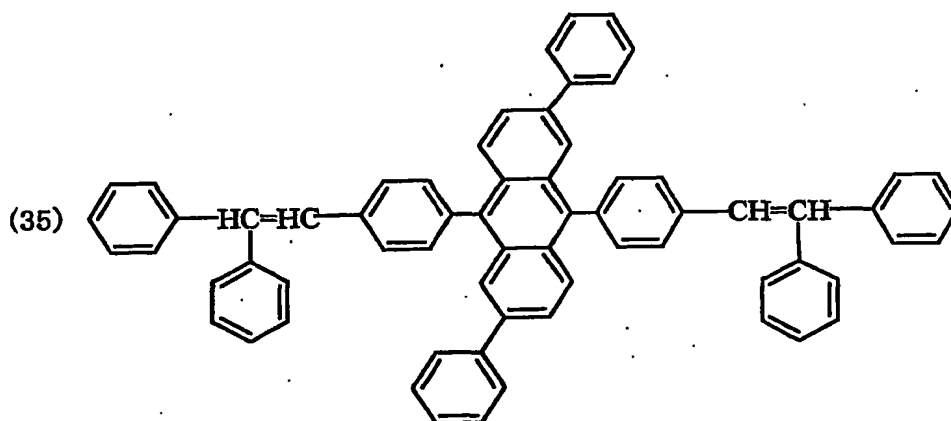
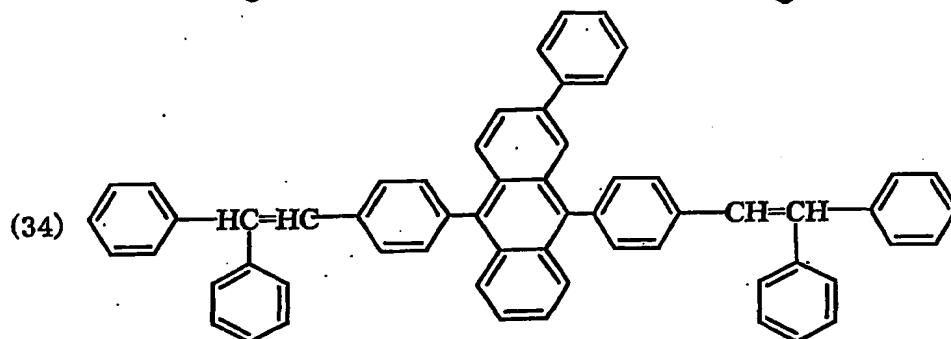
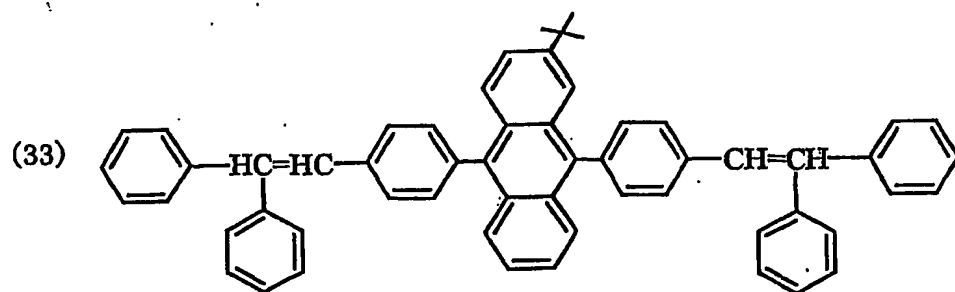
(27)

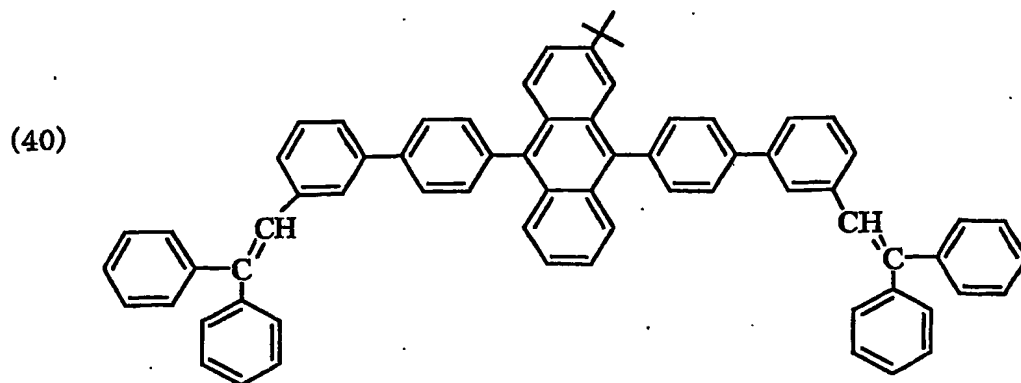
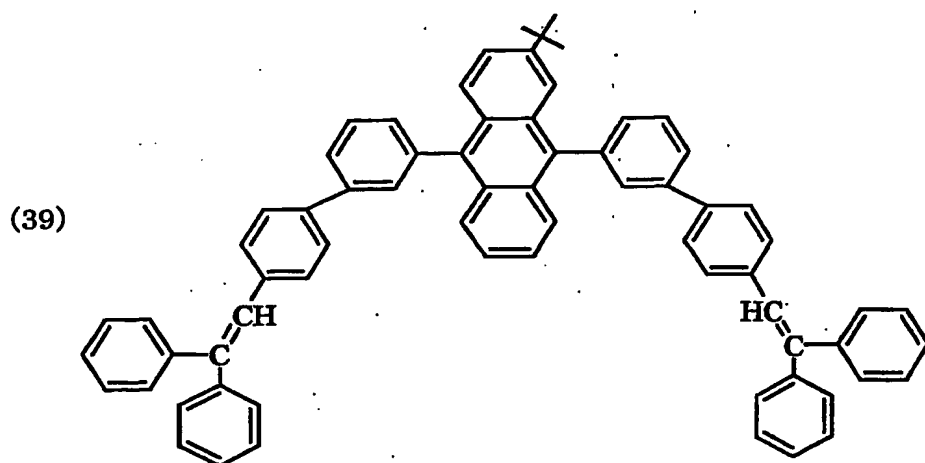
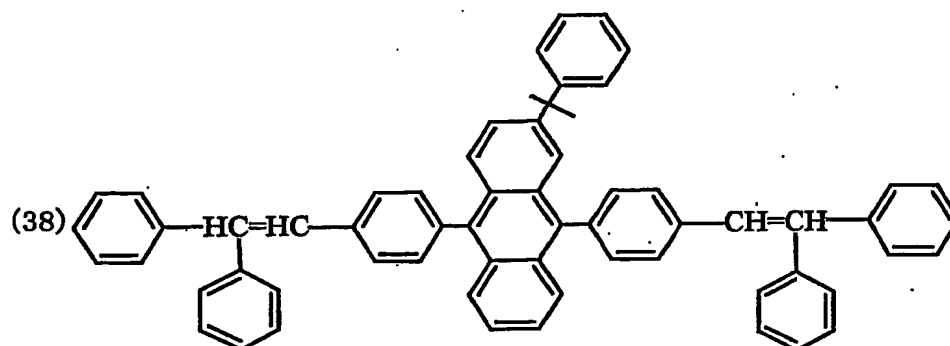
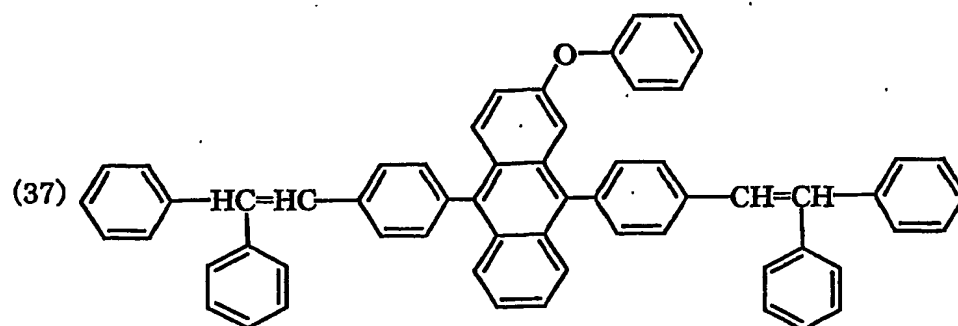


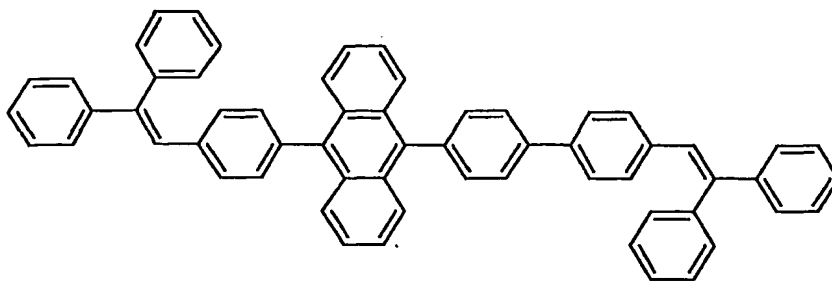
(28)



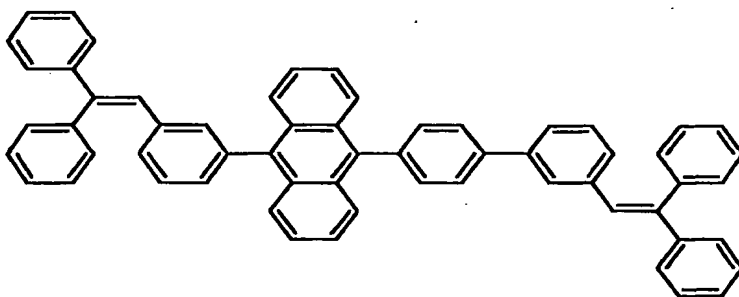




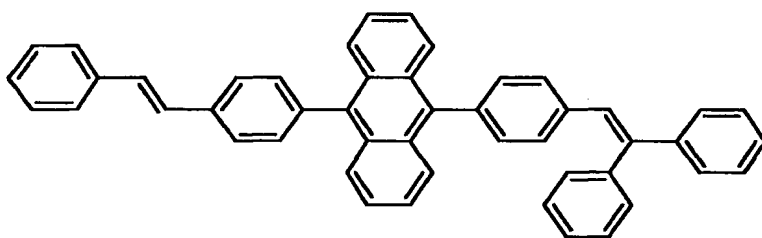




(41)



(42)



(43)

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機層を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層

／陰極)の多層構成で積層したものがある。

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式〔1〕、〔1'〕及び〔2〕～〔5〕のいずれかの化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や白色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

一般式〔1〕、〔1'〕及び〔2〕～〔5〕のいずれかの化合物と共に有機層に使用できる発光材料またはホスト材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体の具体例は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -フェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジナフチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) -N, N' - (4-n-ブチルフェニル) -フェナントレン-9, 10 -ジアミン、N, N -ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) -4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

フタロシアニン (Pc) 誘導体の具体例は、 H_2Pc 、 $CuPc$ 、 $CoPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $PdPc$ 、 $FePc$ 、 $MnPc$ 、 $ClAlPc$ 、 $ClGaPc$ 、 $ClInPc$ 、 $ClSnPc$ 、 Cl_2SiPc 、 $(HO)AlPc$ 、 $(HO)GaPc$ 、 $VOPc$ 、 $TiOPc$ 、 $MoOPc$ 、 $GaPc-O-GaPc$ 等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビ

ス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子においては、有機層中に、一般式〔1〕、〔1'〕及び〔2〕～〔5〕の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト

、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 e Vより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレンエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミ

ド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度を得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

以上のように、有機EL素子の有機層に本発明の新規化合物を用いることにより、発光効率が高く、耐熱性に優れ、寿命が長く、色純度が良い青色系に発光する有機EL素子を得ることができる。

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

合成例 1 (化合物 14)

(1) 2, 2'-ジブロモビフェニルの合成

アルゴン雰囲気下、1, 2-ジブロモベンゼン (25g, 0.11mol) を無水THF (240ml) に溶かしドライアイス/メタノール浴で -67°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.50mol/l, 35ml, 53mmol, 0.5eq) を5分かけて徐々に滴下した。 -67°C で1時間攪拌後、室温で3時間攪拌した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液 (100ml) を加えて、有機層を分取し、飽和食塩水 (50ml) で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して褐色液体 (ca. 19g) を得た。これをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル/ヘキサン) で精製して白色針状晶 (9.5g, 57%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.2-7.4 (6H, m), 7.6-7.7 (2H, m)

(2) 2-フェニル-2'-プロモビフェニルの合成

アルゴン雰囲気下、2, 2'-ジブロモビフェニル (9.5g, 30mmol)、フェニルボロン酸 (3.7g, 30mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (1.0g, 0.87mmol, 3% Pd) をトルエン (75ml) に溶かし、炭酸ナトリウム水溶液 (9.7g, 92mmol, 3eq/46ml) を加えて10時間還流し、一晩放置した。有機層を分取し、飽和食塩水 (50ml) で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して暗黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル/ヘキサン、次にヘキサン+3%ジクロロメタン、最後にヘキサン+5%ジクロロメタン) で精製して無色オイル (6.5g, 70%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.6-6.7 (1H, m), 7.0-7.6 (12H, m)

(3) 9, 10-ビス (2- (2-フェニルフェニル) フェニル) -9, 10-ジヒドロキシー-9, 10-ジヒドロアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、2-フェニル-2'-プロモビフェニル (6.5g, 21mmol, 2.5eq) を無水トルエン (25ml) と無水THF (25ml) の混合溶媒に溶かし、ドライアイ

ス/メタノール浴で -30°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.50mol/l, 15ml, 23mmol, 1.1eq)を加えて、 -20°C で1時間攪拌した。これにアントラキノン(1.7g, 8.2mmol)を加えて -20°C で1時間、室温で2時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(20ml)を加えて生じた固体をろ別し、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(2.9g, 53%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 0.47 (2H, s), 5.7-5.8 (2H, m), 6.3-7.4 (30H, m), 8.3-8.4 (2H, m)

(4) 9, 10-ビス(2-(2-フェニルフェニル)フェニル)アントラセン(化合物14)の合成

9, 10-ビス(2-(2-フェニルフェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシー9, 10-ジヒドロアントラセン(2.9g, 4.3mmol)を酢酸(45ml)に懸濁し、57% 亜硝酸水溶液(6ml, 45mmol, 10eq)を加えて 100°C で6時間攪拌した。反応混合物に50% 次亜リン酸水溶液(30ml)を加え、固体をろ別、水、メタノール、アセトンで洗浄して淡黄色固体(2.4g, 88%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.7-7.5 (34H, m). all-H

合成例2 (化合物15)

(1) 1-(2-ブロモフェニル)ナフタレンの合成

アルゴン雰囲気下、2-ブロモヨードベンゼン(7.0g, 25mmol)、ナフタレンボロン酸(4.0g, 23mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.5g, 0.43mmol, 1.7% Pd)をトルエン(50ml)に溶かし、炭酸ナトリウム水溶液(7.3g, 69mmol, 3eq/35ml)を加えて10時間還流し、一晩放置した。有機層を分取し、飽和食塩水(50ml)で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン、次にヘキサン+3%ジクロロメタン、最後にヘキサン+10%ジクロロメタン)で精製して白色針状晶(5.4g, 83%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.3-7.8 (9H, m), 7.90 (2H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz)

(2) 9, 10-ビス(2-(1-ナフチル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、1-(2-ブロモフェニル)ナフタレン(5.4g, 19mmol, 2.8eq)を無水トルエン(25ml)と無水THF(25ml)の混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で -40°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.50mol/l, 14ml, 21mmol, 1.1eq)を加えて、 -20°C で1時間攪拌した。これにアントラキノン(1.4g, 6.7mmol)を加えて -20°C で1時間、室温で3時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(20ml)を加えて生じた固体をろ別し、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(3.5g, 85%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ -0.20 (2H, s), 5.76 (2H, dd, $J=13\text{Hz}$, 7Hz), 6.2-7.7 (26H, m), 8.43 (2H, d, $J=8\text{Hz}$)

(3) 9, 10-ビス(2-(1-ナフチル)フェニル)アントラセン(化合物15)の合成

9, 10-ビス(2-(1-ナフチル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン(3.5g, 5.7mmol)を酢酸(80ml)に懸濁し、57% 水素化水素酸(15ml, 0.11mol, 20eq)を加えて 100°C で7時間攪拌した。反応混合物に50% 次亜リン酸水溶液(30ml)を加え、固体をろ別、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(3.2g, 96%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.7-7.5 (30H, m). all-H

合成例3 (化合物17)

(1) 9-フェナントレンボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、9-ブロモフェナントレン(15g, 58mmol)を無水エーテル(150ml)に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で -35°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.50mol/l, 43ml, 65mmol)を滴下し、 -20°C

で1時間攪拌した。反応混合物を -67°C に冷却し、トリイソプロポキシボラン(37ml, 0.16mol, 2.8eq)の無水エーテル溶液(30ml)を加えて、 -65°C で1時間、室温で2時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に10% 塩酸水溶液(150ml)を加えて室温で1時間攪拌後、有機層を分取、飽和食塩水(50ml)で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して得られた固体をヘキサンで洗浄して白色固体(10g, 78%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.6-7.9 (5H, m), 8.17 (1H, s), 8.5-8.8 (3H, m)

(2) 9-(3-ブロモフェニル)フェナントレンの合成

アルゴン雰囲気下、3-ブロモヨードベンゼン(7.0g, 25mmol)、フェナントレンボロン酸(5.0g, 23mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.5g, 0.43mmol, 1.7% Pd)をトルエン(100ml)に溶かし、炭酸ナトリウム水溶液(7.3g, 69mmol, 3eq/35ml)を加えて10時間還流し、一晩放置した。有機層を分取し、飽和食塩水(50ml)で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン、次にヘキサン+3%ジクロロメタン、最後にヘキサン+5%ジクロロメタン)で精製して白色針状晶(6.5g, 85%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.3-8.7 (11H, m), 8.76 (2H, d, $J=7\text{Hz}$)

(3) 9,10-ビス(3-(9-フェナントリル)フェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、1-(3-ブロモフェニル)フェナントレン(6.5g, 20mmol, 2.8eq)を無水トルエン(25ml)と無水THF(25ml)の混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で -25°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.50mol/l, 15ml, 23mmol, 1.1eq)を加えて、 -20°C で1時間攪拌した。これにアントラキノン(1.5g, 7.2mmol)を加えて -20°C で1時間、室温で3時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(20ml)を加えて生じた固体をろ別し、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(5.9g, q

uant) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ -0.16 (2H, s), 6.06 (2H, s), 6.4-7.0 (12H, m), 7.1-7.7 (12H, m), 8.20 (2H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.4-8.6 (6H, m)

(4) 9, 10-ビス(3-(9-フェナントリル)フェニル)アントラセン(化合物17)の合成

9, 10-ビス(3-(9-フェナントリル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン(5.2g, 7.3mmol) を酢酸(120ml) に懸濁し、57% 水素化水素酸(10ml, 77mmol, 10eq)を加えて100 °Cで6時間攪拌した。反応混合物に50% 次亜りん酸水溶液(40ml)を加え、固体をろ別、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(5.0g, quant)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.0-8.5 (34H, m). all-H

合成例4 (化合物20)

(1) 1-(4-ブロモフェニル)ピレンの合成

アルゴン雰囲気下、4-ブロモヨードベンゼン(7.0g, 25mmol)、1-ピレンボロン酸(5.7g, 23mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.5g, 0.43mmol, 1.7% Pd)をトルエン(50ml)に溶かし、炭酸ナトリウム水溶液(7.3g, 69mmol, 3eq/35ml)を加えて10時間還流し、一晩放置した。有機層を分取し、飽和食塩水(50ml)で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン、次にヘキサン+3%ジクロロメタン、最後にヘキサン+10%ジクロロメタン)で精製して白色針状晶(6.6g, 80%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.3-7.8 (11H, m), 7.90 (2H, d, $J=8\text{Hz}$)

(2) 9, 10-ビス(4-(1-ピレニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、1-(2-ブロモフェニル)ピレン(6.6g, 18mmol, 2.8eq)を無水トルエン(25ml)と無水THF(25ml)の混合溶媒に溶かし、ドライアイス/

メタノール浴で -40°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.50mol/l, 14ml, 21mmol, 1.1eq)を加えて、 -20°C で1時間攪拌した。これにアントラキノン(1.4g, 6.7mmol)を加えて -20°C で1時間、室温で3時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(20ml)を加えて生じた固体をろ別し、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(4.5g, 88%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ -0.20 (2H, s), 5.76 (2H, dd, $J=13\text{Hz}$, 7Hz), 6.2-7.7 (30H, m), 8.43 (2H, d, $J=8\text{Hz}$)

(3) 9, 10-ビス(4-(1-ピレニル)フェニル)アントラセン(化合物20)の合成

9, 10-ビス(4-(1-ピレニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン(4.5g, 5.9mmol)を酢酸(80ml)に懸濁し、57% 水素化水素酸(15ml, 0.11mol, 20eq)を加えて 100°C で7時間攪拌した。反応混合物に50% 次亜リン酸水溶液(30ml)を加え、固体をろ別、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(3.9g, 90%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.7-7.5 (30H, m). all-H

合成例5(化合物22)

(1) 2-ビフェニルボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、2-ブロモビフェニル(20g, 86mmol)を無水エーテル(200ml)に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で -35°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.50mol/l, 63ml, 95mmol)を滴下し、 -20°C で1時間攪拌した。反応混合物を -67°C に冷却し、トリイソプロポキシボラン(50ml, 0.22mol, 2.5eq)の無水エーテル溶液(50ml)を加えて、 -65°C で1時間、室温で2時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に10% 塩酸水溶液(200ml)を加えて室温で1時間攪拌後、有機層を分取、飽和食塩水(50ml)で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して得られた固体をヘキサンで洗浄して白色固体(11g, 62

%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.74 (1H, d, $J=7\text{Hz}$), 7.1-7.4 (8H, m)

(2) 2-(4-ブロモフェニル)ビフェニルの合成

アルゴン雰囲気下、2-ブロモヨードベンゼン (7.9g, 25mmol)、ビフェニルボロン酸 (5.0g, 25mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.5g, 0.43mmol, 1.7% Pd) をトルエン (60ml) に溶かし、炭酸ナトリウム水溶液 (8.0g, 75mmol, 3eq/40ml) を加えて10時間還流し、一晩放置した。有機層を分取し、飽和食塩水 (50ml) で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル/ヘキサン、次にヘキサン+3%ジクロロメタン、最後にヘキサン+5%ジクロロメタン) で精製して白色針状晶 (6.8g, 88%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.3-8.7 (11H, m), 8.76 (2H, d, $J=7\text{Hz}$)

(3) 9, 10-ビス(4-(2-フェニルフェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシー-9, 10-ジヒドロアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、2-(4-ブロモフェニル)ビフェニル (6.8g, 22mmol, 2.5eq) を無水トルエン (25ml) と無水THF (25ml) の混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で -30°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.50mol/l, 15ml, 23mmol, 1.1eq) を加えて、 -20°C で1時間攪拌した。これにアントラキノン (1.7g, 8.2mmol) を加えて -20°C で1時間、室温で2時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液 (20ml) を加えて生じた固体をろ別し、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体 (4.9g, 89%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 5.7-5.8 (2H, m), 6.3-7.4 (30H, m), 8.3-8.4 (2H, m)

(4) 9, 10-ビス(4-(2-フェニルフェニル)フェニル)アントラセン (化合物22) の合成

9, 10-ビス(4-(2-フェニルフェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン(4.9g, 7.3mmol)を酢酸(70ml)に懸濁し、57% 水酸化水素(10ml, 77mmol, 10eq)を加えて100℃で6時間攪拌した。反応混合物に50% 次亜リン酸水溶液(50ml)を加え、固体をろ別、水、メタノール、アセトンで洗浄して淡黄色固体(4.6g, 88%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.7-7.5 (34H, m). all-H

合成例 6 (化合物 1 の合成)

(1) 9, 10-ビス(4-(3-フェニルフェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、3-(4-ブロモフェニル)ビフェニル(6.8g, 22mmol, 2.5eq)を無水トルエン(25ml)と無水THF(25ml)の混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で-30℃に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.50mol/l, 15ml, 23mmol, 1.1eq)を加えて、-20℃で1時間攪拌した。これにアントラキノン(1.7g, 8.2mmol)を加えて-20℃で1時間、室温で2時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(20ml)を加えて生じた固体をろ別し、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(5.0g, 91%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 5.7-5.8 (2H, m), 6.3-7.4 (30H, m), 8.3-8.4 (2H, m)

(2) 9, 10-ビス(4-3-フェニルフェニル)フェニル)アントラセン(化合物 1) の合成

9, 10-ビス(4-(3-フェニルフェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン(4.9g, 7.3mmol)を酢酸(70ml)に懸濁し、57% 水酸化水素(10ml, 77mmol, 10eq)を加えて100℃で6時間攪拌した。反応混合物に50% 次亜リン酸水溶液(50ml)を加え、固体をろ別、水、メタノール、アセトンで洗浄して淡黄色固体(4.1g, 79%)を得た。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta$ 6.7-7.5 (34H, m). all-H

合成例 7 (化合物 2 の合成)

(1) 9, 10-ビス(4-(3, 5-ジフェニルフェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、1, 3-ジフェニル-5-(4-ブロモフェニル)ペンゼン(8.5g, 22mmol, 2.5eq)を無水トルエン(25ml)と無水THF(25ml)の混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で -30°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.50mol/l, 15ml, 23mmol, 1.1eq)を加えて、 -20°C で1時間攪拌した。これにアントラキノン(1.7g, 8.2mmol)を加えて -20°C で1時間、室温で2時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(20ml)を加えて生じた固体をろ別し、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(16g, 90%)を得た。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta$ 5.7-5.8 (2H, m), 6.3-7.4 (30H, m), 8.3-8.4 (2H, m)

(2) 9, 10-ビス(4-(3, 5-ジフェニルフェニル)フェニル)アントラセン(化合物 2)の合成

9, 10-ビス(4-(3, 5-ジフェニルフェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン(6.0g, 7.3mmol)を酢酸(70ml)に懸濁し、57% 水素化水素酸(10ml, 77mmol, 10eq)を加えて 100°C で6時間攪拌した。反応混合物に50% 次亜りん酸水溶液(50ml)を加え、固体をろ別、水、メタノール、アセトンで洗浄して淡黄色固体(5.3g, 93%)を得た。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta$ 6.7-7.5 (34H, m). all-H

合成例 8 (化合物 3 の合成)

(1) 9, 10-ビス(4-(2-ナフチル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、2-(4-ブロモフェニル)ナフタレン(5.4g, 19mmol, 2

.8eq) を無水トルエン(25ml)と無水THF(25ml) の混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で-40 °Cに冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.50mol/l, 14ml, 21mmol, 1.1eq)を加えて、-20°Cで1時間攪拌した。これにアントラキノン(1.4g, 6.7mmol)を加えて-20°Cで1時間、室温で3時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(20ml)を加えて生じた固体をろ別し、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(3.7g, 91%)を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ -0.20 (2H, s), 5.76 (2H, dd, J=13Hz, 7Hz), 6.2-7.7 (26H, m), 8.43 (2H, d, J=8Hz)

(2) 9, 10-ビス(4-(2-ナフチル)フェニル)アントラセン(化合物3)の合成

9, 10-ビス(4-(2-ナフチル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン(3.5g, 5.7mmol)を酢酸(80ml)に懸濁し、57% 水酸化水素酸(15ml, 0.11mol, 20eq)を加えて100 °Cで7時間攪拌した。反応混合物に50% 次亜リン酸水溶液(30ml)を加え、固体をろ別、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(3.3g, 98%)を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ 6.7-7.5 (30H, m). all-H

合成例9(化合物25)

(1) 1-(2, 2-ジフェニルビニル)-3, 5-ジプロモベンゼンの合成

アルゴン雰囲気下、3, 5-ジプロモベンズアルデヒド(12.1g, 46mmol)、ジフェニルメチルホスホン酸ジエチル(15g, 49mmol, 1.1eq)をDMSO(60ml)に溶かし、カリウムt-ブトキシド(6.2g, 55mmol, 1.2eq)を少量ずつ加えて、室温で9時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に水(60ml)を加え、酢酸エチル(250ml)で抽出、有機層を水(100mmol)、飽和食塩水(50ml)で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して濃褐色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン、次にヘキサン+3%ジクロロメタン)で精製して白色固体(1

4.0g, 74%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.80 (1H, s), 7.03 (2H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.3-7.4 (11H, m)

(2) 1-(2,2-ジフェニルビニル)-3-フェニル-5-ブロモベンゼンの合成

アルゴン雰囲気下、1-(2,2-ジフェニルビニル)-3,5-ジブロモベンゼン(7.0g, 17mmol)、フェニルボロン酸(2.1g, 17mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.4g, 0.35mmol, 2%Pd)をトルエン(40ml)に溶かし、2M炭酸ナトリウム水溶液(25ml, 51mmol, 3eq)を加えて10時間還流し、一晩放置した。有機層を分取し、飽和食塩水(30ml)で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン、次にヘキサン+3%ジクロロメタン、最後にヘキサン+10%ジクロロメタン)で精製して白色針状晶(3.9g, 56%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.94 (1H, s), 7.1-7.5 (18H, m)

(3) 9,10-ビス(3-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)-5-フェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、1-(2,2-ジフェニルビニル)-3-フェニル-5-ブロモベンゼン(3.9g, 9.5mmol, 2.7eq)を無水トルエン(20ml)と無水THF(20ml)の混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で -40°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.60mol/l, 6ml, 9.6mmol, 1.0eq)を加えて、 -20°C で1時間攪拌した。これにアントラキノ(0.7g, 3.4mmol)を加え、 -20°C で1時間、室温で7時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(50ml)を加えて失活させ、有機層をろ取し、飽和食塩水(30ml)で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+50%ジクロロメタン、次にジクロロメタン、最後にジクロロメタン+3%メタノール)で精製して淡黄色アモルファス固体(2.0g, 67%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 2.56 (2H, s), 6.5-6.6 (4H, m), 6.8-7.4 (34H, m), 7.41 (4H, dd, $J=6\text{Hz}$, 3Hz), 7.71 (4H, dd, $J=6\text{Hz}$, 3Hz)

(4) 9, 10-ビス(3-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル-5-フェニル)アントラセン(化合物2.5)の合成

9, 10-ビス(3-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル-5-フェニル)-9, 10-ジヒドロキシー-9, 10-ジヒドロアントラセン(2.0g, 2.3mmol)を酢酸(25ml)に溶かし、よう化カリウム(1.5g, 90mmol, 4eq)を加えて3時間攪拌した。反応混合物に50%ホスフィン酸水溶液を加えて失活させ、固体をろ別、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(1.4g, 73%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.2-7.4 (42H, m), 7.65 (4H, dd, $J=7\text{Hz}$, 3Hz)

この固体(1.4g)を $380^\circ\text{C}/10^{-6}\text{Torr}$ で1時間昇華精製することにより淡黄色固体(0.8g)を得た。

FDMS, calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{46}=838$, found $m/z=838$ (M^+ , 4)

λ_{max} , 398, 358, 306nm (PhMe)

Fmax , 416, 435nm (PhMe, $\lambda_{\text{ex}}=395\text{nm}$)

$\text{Eg}=3.00\text{eV}$

$\text{Ip}=5.87\text{eV}$ (51Y/eV, 100nW)

$\text{Tg}=130^\circ\text{C}$

合成例10(化合物2.6)

(1) 1-(2, 2-ジフェニルビニル)-3-(1-ナフチル)-5-ブロモベンゼンの合成

アルゴン雰囲気下、1-(2, 2-ジフェニルビニル)-3, 5-ジブロモベンゼン(8.3g, 20mmol)、1-ナフタレンボロン酸(3.4g, 20mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.46g, 0.4mmol, 2%Pd)をトルエン(50ml)に溶かし、2M炭酸ナトリウム水溶液(30ml, 60mmol, 3eq)を加えて10時間還流し、一晩放置した。有機層を分取し、飽和食塩水(50ml)で洗浄、硫酸マグネ

シウムで乾燥、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン、次にヘキサン＋3%ジクロロメタン、最後にヘキサン＋10%ジクロロメタン）で精製して白色ガラス状固体(5.5g, 60%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 6.96(1H, s), 7.1-7.6 (18H, m), 7.8-7.9 (2H, m)

(2) 9, 10-ビス(3-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル-5-(1-ナフチル))-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、1-(2, 2-ジフェニルビニル)-3-(1-ナフチル)-5-ブロモベンゼン(5.5g, 12mmol, 2.7eq)を無水トルエン(30ml)と無水THF(30ml)の混合溶媒に溶かし、ドライアイス／メタノール浴で -30°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム／ヘキサン溶液(1.60mol/l, 8ml, 13mmol, 1.0eq)を加えて、 -20°C で1時間攪拌した。これにアントラキノン(0.9g, 4.4mmol)を加え、 -20°C で1時間、室温で7時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(50ml)を加えて失活させ、有機層をろ取り、飽和食塩水(30ml)で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン＋50%ジクロロメタン、次にジクロロメタン）で精製して白色アモルファス固体(2.7g, 63%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 2.56 (2H, s), 6.5-6.8 (6H, m), 6.9-7.5 (36H, m), 7.6-7.8 (8H, m)

(3) 9, 10-ビス(3-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル-5-(1-ナフチル))-アントラセン(化合物26)の合成

9, 10-ビス(3-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル-5-(1-ナフチル))-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン(2.7g, 2.8mmol)を酢酸(30ml)に溶かし、よう化カリウム(1.8g, 11mmol, 4eq)を加えて3時間攪拌した。反応混合物に50%ホスフィン酸水溶液(40ml)を加えて失活させ、固体をろ別、水、メタノール、アセトンで洗浄して白色固体(2.0g, 78%)を

得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.2-7.5 (40H, m), 7.7-7.9 (10H, m)

この固体(2.0g)を400 °C / 10^{-6} Torrで1時間昇華精製することにより淡黄色固体(1.2g)を得た。

FDMS, calcd for $\text{C}_{74}\text{H}_{50}$ = 938, found m/z = 938 (M^+ , 100), 469 (M^{2+} , 6)

λ_{max} , 398, 377, 358nm (PhMe)

F_{max} , 418, 436nm (PhMe, λ_{ex} = 395nm)

Eg = 3.00eV

I_p = 5.86eV (34Y/eV, 100nW)

Tg = 132°C

合成例 11 (化合物 33)

(1) 2-*t*-ブチル-9, 10-ビス(4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシー-9, 10-ジヒドロアントラセンの合成
アルゴン雰囲気下、4-(2, 2-ジフェニルビニル)プロモベンゼン(5.0g, 15mmol, 2.6eq)を無水トルエン(25ml)と無水THF(25ml)の混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で-40°Cに冷却した。これにブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.60mol/l, 10ml, 16mmol, 1.1eq)を加えて、-20°Cで1時間攪拌した。これに2-(*t*-ブチル)アントラキノン(1.5g, 5.7mmol)を加え、-20°Cで1時間、室温で7時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(50ml)を加えて失活させ、有機層をろ取り、飽和食塩水(30ml)で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+50%ジクロロメタン、次にジクロロメタン、最後にジクロロメタン+1%メタノール)で精製して白色アモルファス固体(3.3g, 75%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 1.29(9H, s), 2.65(1H, s), 2.71(1H, s), 6.68(9H, s), 6.84(2H, s), 7.1-7.4 (23H, m), 7.5-7.7 (4H, m)

(2) 3-tert-ブチル-9,10-ビス(4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)アントラセン(化合物33)の合成

2-tert-ブチル-9,10-ビス(4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセン(3.3g, 4.3mmol)を酢酸(30ml)に溶かし、よう化カリウム(1.9g, 11mmol, 2.7eq)ホスフィン酸ナトリウム1水和物(0.6g, 5.7mmol)を加えて2時間攪拌した。反応混合物をろ別、水、メタノール、アセトンで洗浄して淡黄色固体(2.8g, 88%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 1.28 (9H, s), 7.14 (2H, s), 7.2-7.5 (30H, m), 7.6-7.7 (5H, m)

この固体(2.8g)を360 °C / 10^{-6} Torrで1時間昇華精製することにより淡黄色固体(2.2g)を得た。

FDMS, calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{46}$ = 742, found m/z = 742 (M^+ , 100), 371 (M^{2+} , 4)

λ_{max} , 397, 379, 360, 310nm (PhMe)

F_{max} , 450nm (PhMe, λ_{ex} = 397nm)

E_g = 2.92eV

I_p = 5.71eV (39Y/eV, 100nW)

T_g = 105°C

合成例12 (化合物34)

(1) 2-フェニルアントラキノンの合成

アルゴン雰囲気下、2-クロロアントラキノン(5.0g, 21mmol)、フェニルボロン酸(2.8g, 23mmol, 1.1eq)、トリス(ジベジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(0.2g, 0.22mmol, 2%Pd)、フッ化カリウム(4.4g, 76mmol, 3.3eq)を無水ジオキサン(30ml)に懸濁させ、トリtert-ブチルホスフィン/トルエン溶液(66%, 0.13ml, 0.42mmol, 1eq)を加えて、80°Cで3時間攪拌した。反応混合物をろ別し、トルエン(100ml)で洗浄した。ろ液を飽和食塩水(30ml)で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色固体を得た。これを沸騰エタノールで(50ml)で洗浄して

黄色固体 (5.2g, 87%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.4-7.6 (3H, m), 7.6-7.9 (4H, m), 7.98 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.2-8.4 (3H, m), 8.50 (1H, d, $J=2\text{Hz}$)

(2) 2-フェニル-9, 10-ビス (4-(2, 2-ジフェニルビニル) フェニル) -9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、4-(2, 2-ジフェニルビニル) プロモベンゼン (5.0g, 15mmol, 2.6eq) を無水トルエン (25ml) と無水THF (25ml) の混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で -40°C に冷却した。これにブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.60mol/l, 10ml, 16mmol, 1.1eq) を加えて、 -20°C で1時間攪拌した。これに2-フェニルアントラキノン (1.6g, 5.6mmol) を加え、 -20°C で1時間、室温で7時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液 (50ml) を加えて失活させ、有機層をろ取り、飽和食塩水 (30ml) で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル/ヘキサン+50% ジクロロメタン、次にジクロロメタン、最後にヘキサン+1%メタノール) で精製して白色アモルファス固体 (2.3g, 52%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 2.75 (1H, s), 2.78 (1H, s), 6.68 (8H, s), 6.83 (2H, s), 7.1-7.7 (31H, m), 7.90 (1H, d, $J=2\text{Hz}$)

(3) 3-フェニル-9, 10-ビス (4-(2, 2-ジフェニルビニル) フェニル) アントラセン (化合物34) の合成

2-フェニル-9, 10-ビス (4-(2, 2-ジフェニルビニル) フェニル) -9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン (2.3g, 2.9mmol) を酢酸 (20ml) に溶かし、よう化カリウム (1.4g, 8.4mmol, 3eq)、ホスフィン酸ナトリウム1水和物 (0.4g, 3.8mmol) を加えて1時間攪拌した。反応混合物をろ別、水、メタノール、アセトンで洗浄して淡黄色固体 (2.1g, 95%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.14 (2H, s), 7.2-7.5 (39H, m), 7.87 (1H, s)

この固体(2.1g)を370 °C / 10^{-6} Torrで1時間昇華精製することにより淡黄色固体(0.9g)を得た。

FDMS, calcd for $C_{60}H_{42}$ = 762, found m/z = 762 (M^+ , 100)

λ_{max} , 409, 388, 370nm (PhMe)

F_{max} , 453nm (PhMe, λ_{ex} = 409nm)

E_g = 2.85eV

I_p = 5.70eV (14Y/eV, 100nW)

T_g = 114°C

合成例 1.3 (化合物 4.1)

(1) 9-(4-ブロモフェニル)アントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、9-アントラセンボロン酸(11.8g, 53mmol)、4-ヨードプロモベンゼン(16.5g, 58mmol, 1.1eq)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(1.0g, 0.87mmol, 1.5%Pd)をトルエン(160ml)に溶かし、2M炭酸ナトリウム水溶液(17g, 0.16mol, 3eq/80ml)を加えて10時間還流した。有機層を分取し、5%水酸化ナトリウム水溶液(100ml)、飽和食塩水(50ml)で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して淡黄色固体を得た。これをトルエン(30ml)から再結晶して白色板状晶(10g, 57%)を得た。

1H -NMR ($CDCl_3$, TMS) δ 7.2-7.8 (10H, m), 8.0-8.1 (2H, m), 8.49 (1H, s)

(2) 9-ブロモ-10-(4-ブロモフェニル)アントラセンの合成

9-(4-ブロモフェニル)アントラセン(6.3g, 19mmol)を無水DMF(100ml)に溶かし、NBS(3.7g, 21mmol, 1.1eq)の無水DMF溶液(15ml)を加えて、室温で7時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物を水(30ml)で希釈し、固体をろ別、メタノールで洗浄して黄色固体(6.0g, 77%)を得た。

1H -NMR ($CDCl_3$, TMS) δ 7.2-7.8 (10H, m), 8.60 (2H, d, J = 9Hz)

(3) 9-(4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)-10-(4-(4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)フェニル)アントラセン(化合物 4.1

) の合成

アルゴン雰囲気下、9-ブロモ-10-(4-ブロモフェニル)アントラセン (3.0g, 7.3mmol)、4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニルボロン酸 (5.7g, 19mmol, 2.6eq)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.34g, 0.29mmol, 2%Pd) をトルエン (60ml) に懸濁し、2 M炭酸ナトリウム水溶液 (6.0g, 57mmol, 3eq/30ml) を加えて、10時間還流した。反応混合物をろ別し、トルエン、水、メタノールで洗浄して緑色固体 (4.5g) を得た。これを沸騰トルエン (50ml) に懸濁し、放冷後、ろ別し、トルエンで洗浄して淡緑色固体 (3.9g, 70%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.0-7.5 (34H, m), 7.6-7.8 (8H, m)

上で得られた固体 (3.9g) を $380^\circ\text{C}/10^{-6}\text{Torr}$ で2時間昇華精製することにより、淡黄色固体 (3.3g) を得た。

FDMS, calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{42}=762$, found $m/z=762$ (M^+ , 100), 381 (M^{2+} , 7)

λ_{max} , 397, 378, 357, 323nm (PhMe)

λ_{max} , 442nm (PhMe, $\lambda_{\text{ex}}=397\text{nm}$)

$E_g=2.95\text{eV}$ (PhMe)

$I_p=5.62\text{eV}$ (100nW, 32Y/eV)

$T_g=120^\circ\text{C}$

合成例 14 (化合物 42)

(1) 9-(3-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)-10-(4-(3-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)フェニル)アントラセン (化合物 42) の合成

アルゴン雰囲気下、9-ブロモ-10-(4-ブロモフェニル)アントラセン (3.0g, 7.3mmol)、4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニルボロン酸 (6.6g, 22mmol, 3eq)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.34g, 0.29mmol, 2%Pd) をトルエン (60ml) に懸濁し、2 M炭酸ナトリウム水溶液 (7.0g,

66mmol, 3eq/35ml)を加えて、10時間還流した。反応混合物をろ別し、トルエン、水、メタノールで洗浄して灰色固体(1.4g, 1st crop, 25%)を得た。ろ液から有機層を分取し、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して濃褐色オイルを得た。これをジクロロメタンに溶かすとすぐに結晶化したので、ろ別し、ヘキサン+ジクロロメタンで洗浄して白色固体(3.3g, 2nd crop, 59%)を得た。得られた粗結晶(3.5g)を沸騰トルエン(40ml)に懸濁し、放冷後、ろ別し、トルエンで洗浄して淡黄色固体(2.4g)を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 7.1-7.6 (32H, m), all-H

上で得られた固体(2.4g)を380°C/10⁻⁶Torrで1時間昇華精製することにより、淡黄色固体(1.9g)を得た。

FDMS, calcd for C₆₀H₄₂=762, found m/z=762 (M⁺, 100), 508 (imp, 2), 381 (M²⁺, 7)

λ_{max}, 397, 377, 357nm (PhMe)

λ_{max}, 423, 436nm (PhMe, λ_{ex}=397nm)

E_g=3.00eV (PhMe)

I_p=5.77eV (100nW, 17Y/eV)

T_g=108°C

合成例 15 (化合物 43)

(1) 9-(4-ホルミルフェニル)アントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、9-ブロモアントラセン(3.9g, 15mmol)、4-ホルミルフェニルボロン酸(2.5g, 17mmol, 1.1eq)、フッ化カリウム(3.2g, 56mmol, 3eq)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(0.07g, 76mmol, 1%Pd)を無水THF(25ml)に懸濁し、トリ α -ブチルホスフィン/トルエン溶液(66%, 0.06ml, 0.2mmol, 1.3eq to Pd)を加えて10時間還流した。反応混合物に水(50ml)、トルエン(150ml)を加え、有機層を分取、飽和食塩水(50ml)で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去して淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラ

フィ (シリケガル/ヘキサン+50%ジクロロメタン) で精製して淡黄色固体 (3.3 g, 78%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.3-7.7 (8H, m), 8.0-8.1 (2H, m), 8.10 (2H, d, $J=8\text{Hz}$), 8.52 (1H, s), 10.18 (1H, s)

(2) 9-ブロモ-10-(4-ホルミルフェニル)アントラセンの合成

9-(4-ホルミルフェニル)アントラセン (3.3g, 12mmol) を無水DMF (40ml) に懸濁し、NBS (2.3g, 13mmol, 1.1eq) の無水DMF 溶液 (8ml) を加えて、室温で10時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物を水 (50ml) で希釈し、固体をろ別、メタノールで洗浄して黄色固体 (3.9g, 90%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.3-7.7 (8H, m), 8.10 (2H, d, $J=8\text{Hz}$), 8.62 (2H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 10.19 (1H, s)

(3) 9-ブロモ-10-(4-(2-フェニルビニル)フェニル)アントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、9-ブロモ-10-(4-ホルミルフェニル)アントラセン (3.9g, 11mmol)、ベンジルホスホン酸ジエチル (3g, 13mmol, 1.2eq) をDMSO (25ml) に懸濁し、カリウムt-ブトキシド (1.6g, 14mmol, 1.1eq) を加えて室温で10時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物を水 (50ml) で希釈し、トルエン (300ml) で抽出、有機層を水 (50ml)、飽和食塩水 (50ml) で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色固体を得た。これをトルエン (40ml) から再結晶して黄色針状晶 (4.1g, 86%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.2-7.8 (17H, m), 8.60 (2H, d, $J=8\text{Hz}$)

(4) 9-(4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)-10-(4-(2-フェニルビニル)フェニル)アントラセン (化合物43) の合成

アルゴン雰囲気下、9-ブロモ-10-(4-(2-フェニルビニル)フェニル)アントラセン (3.1g, 7.1mmol)、4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニルボロン酸 (2.4g, 8.0mmol, 1.1eq)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パ

ラジウム (0) (0.16g, 0.14mmol, 2%Pd) をトルエン (25ml) に懸濁し、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 (2.5g, 24mmol, 3eq/12ml) を加えて、10時間還流した。反応混合物をろ別し、水、メタノールで洗浄して黄色固体を得た。これを沸騰トルエン (50ml) に懸濁し、放冷後、ろ別、トルエンで洗浄して淡黄色固体 (3.8g, 88%) を得た。

。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ 7.14 (2H, s), 7.3-7.8 (32H, m).

上で得られた固体 (3.8g) を $340^\circ\text{C}/10^{-6}\text{Torr}$ で 1 時間昇華精製することにより、淡黄色固体 (2.9g) を得た。

FDMS, calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{34}$ =610, found m/z =610 (M^+ , 100), 305 (M^{2+} , 5)

λ_{max} , 398, 379, 360, 313, 304nm (PhMe)

λ_{max} , 445nm (PhMe, λ_{ex} =397nm)

E_g =2.94eV (PhMe)

I_p =5.68eV (100nW, 12Y/eV)

実施例 1

25mm×75mm×1.1mm 厚の ITO 透明電極付きガラス基板 (ジオマテック社製) をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、UV オゾン洗浄を 30 分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚 60nm の N, N'-ビス (N, N'-ジフェニルー 4-アミノフェニル) -N, N'-ジフェニルー 4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜 (以下、TPD 232 膜) を成膜した。この TPD 232 膜は、第一の正孔注入層 (正孔輸送層) として機能する。次に、TPD 232 膜上に膜厚 20nm の 4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル) -N-フェニルアミノ] ビフェニル膜 (以下、NPD 膜) を成膜した。この NPD 膜は第 2 の正孔注入層 (正孔輸送層) として機能する。さらに、NPD 膜上に膜厚 40nm の化合物 (15) を蒸着し成膜した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚 20nm のトリス (

8-キノリノール) アルミニウム膜(以下、Alq膜)を成膜した。このAlq膜は、電子注入層として機能する。その後Li(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧6Vで発光輝度80cd/m²、最大発光輝度23000cd/m²、発光効率2.0cd/Aの青色発光が得られた。

さらに有機EL素子のスペクトルを図1に示す。同図に示すように、この有機EL素子はスペクトルがピーク波長450nm付近であり、色純度に優れていた。

化合物(15)は、ガラス転移温度が118℃と高耐熱であり、得られた有機EL素子を高温保存(85℃、500hr)したところ、性能に変化が無く、耐熱性に優れていることを確認した。

また、初期発光輝度80cd/m²で、定電流駆動したところ半減寿命は13000時間と長寿命であった。

実施例2～14

実施例1において、化合物(15)の代わりに表1に示す化合物を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製し、直流電圧6Vで、発光輝度、発光効率を測定し、発光色を観察した。その結果を表1に示す。

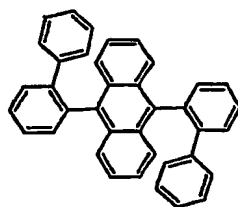
表 1

	化合物 の種類	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (cd/A)	発光色
実施例 2	(1)	1 2 0	3 . 2	青
実施例 3	(2)	1 1 3	2 . 7	青
実施例 4	(3)	9 0	3 . 7	青
実施例 5	(13)	1 3 0	2 . 2	青
実施例 6	(14)	1 1 3	2 . 7	青
実施例 7	(17)	9 0	4 . 2	青
実施例 8	(20)	1 5 0	2 . 8	青
実施例 9	(22)	1 8 0	4 . 7	青
実施例 10	(25)	8 0	2 . 8	青
実施例 11	(26)	7 5	2 . 6	青
実施例 12	(33)	2 3 0	3 . 6	青
実施例 13	(34)	2 8 0	4 . 3	青
実施例 14	(41)	2 5 0	4 . 2	青

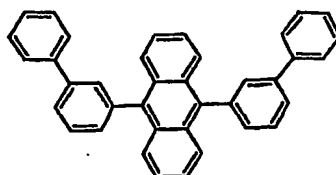
実施例 1 5 ～ 2 5 及び比較例 1 ～ 2

表 2 に示す本発明の新規化合物及び下記化合物 (C 1) (比較例 1) 及び (C 2) (比較例 2)

(C1)



(C2)



について、DSC測定によりガラス転移温度を測定した。その結果を表2に示す

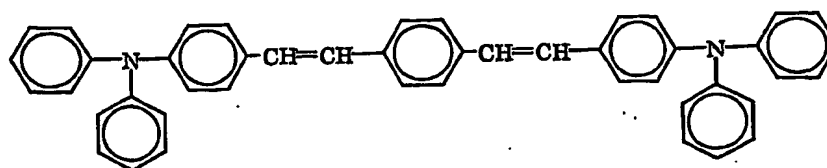
表 2

	化合物の種類	ガラス転移温度(℃)
実施例15	(14)	102
実施例16	(15)	118
実施例17	(17)	163
実施例18	(18)	106
実施例19	(22)	110
実施例20	(24)	113
実施例21	(25)	130
実施例22	(26)	135
実施例23	(33)	105
実施例24	(34)	110
実施例25	(41)	120
比較例1	(C1)	75
比較例2	(C2)	97

表 2 に示したように、比較例の化合物が、ガラス転移温度 100℃以下と耐熱性が低いのに対し、実施例 15～25 の化合物はガラス転移温度 100℃以上の耐熱化合物であることが分かる。

实施例 26

実施例 1 において、化合物 (15) を蒸着する代わりに、化合物 (15) 及び下記化合物 PAVB (蛍光性ドーパントとして機能する)



を 40 : 1 の蒸着速度比で蒸着し製膜したこと以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、直流電圧 5.5 V で、発光輝度、発光効率及び最大発光輝度を測定し、発光色を観察した。その結果を表 3 に示す。

実施例 27

実施例 1 において、化合物 (15) を蒸着する代わりに、化合物 (17) 及び上記化合物 PAVB を 40 : 1 の蒸着速度比で蒸着し製膜したこと以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、直流電圧 5.5 V で、発光輝度、発光効率及び最大発光輝度を測定し、発光色を観察した。その結果を表 3 に示す。

実施例 28

実施例 1 において、化合物 (15) を蒸着する代わりに、化合物 (18) 及び上記化合物 PAVB を 40 : 1 の蒸着速度比で蒸着し製膜したこと以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、直流電圧 5.5 V で、発光輝度、発光効率及び最大発光輝度を測定し、発光色を観察した。その結果を表 3 に示す。

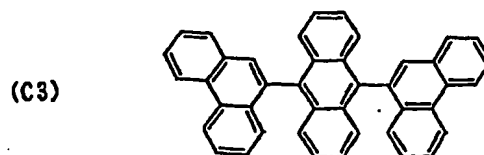
表 3

	化合物の種類	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (cd/A)	最大発光輝度 (cd/m ²)	発光色
実施例 26	(15) と PAVB	222	7.14	85000	緑味青
実施例 27	(17) と PAVB	135	7.58	75000	緑味青
実施例 28	(18) と PAVB	145	9.67	95000	緑味青

表 3 に示したように、本発明の新規化合物に蛍光性のドーパントを添加すると高効率になる。

比較例 3

実施例 1 において、化合物 (15) を蒸着する代わりに、下記化合物 (C3)



を蒸着し製膜したこと以外は同様にして有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧6.5Vで発光輝度 92cd/m^2 、発光効率 1.22cd/A の青緑色発光であり、効率が低く実用的ではなかった。

実施例 29

実施例1において、化合物(15)の代わりに化合物(25)を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度 500cd/m^2 で、定電流駆動したところ半減寿命は840時間(100cd/m^2 では、約6000時間に相当)と長寿命であり、高温保存(85℃、500時間)したところ性能に変化が無く、耐熱性に優れており、発光面の発光も均一で欠陥がなかった。また、この素子の発光効率は 2.8cd/A であり、色度座標(0.16, 0.08)と純度の高い青色発光が得られた。

実施例 30

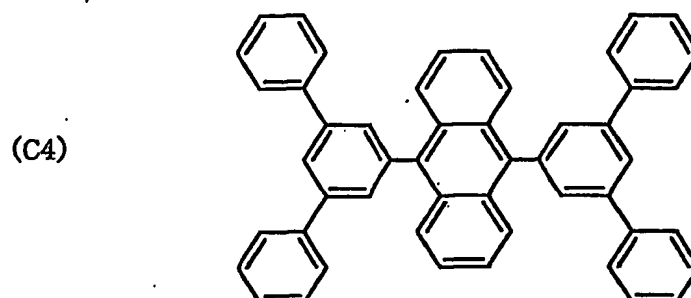
実施例1において、化合物(15)の代わりに化合物(33)を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度 500cd/m^2 で、定電流駆動したところ半減寿命は1100時間(100cd/m^2 では、約8000時間に相当)と長寿命であり、高温保存(85℃、500時間)したところ性能に変化が無く、耐熱性に優れており、発光面の発光も均一で欠陥がなかった。また、この素子の発光効率は 3.6cd/A と優れていた。

実施例 31

実施例1において、化合物(15)の代わりに化合物(41)を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度 500cd/m^2 で、定電流駆動したところ半減寿命は1200時間(100cd/m^2 では、約9500時間に相当)と長寿命であり、高温保存(85℃、500時間)したところ性能に変化が無く、耐熱性に優れており、発光面の発光も均一で欠陥がなかった。また、色度座標(0.15, 0.13)と純度の高い青色発光が得られ、この素子の発光効率も 4.2cd/A と優れていた。

比較例 4

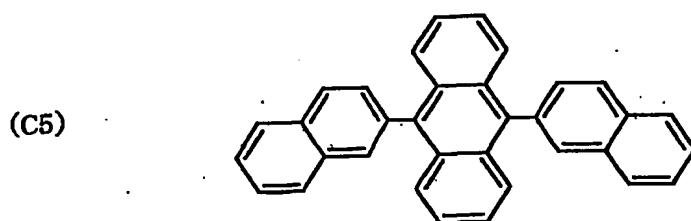
実施例 1 において、化合物 (15) を蒸着する代わりに、下記化合物 (C4)



を蒸着し製膜したこと以外は同様にして有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度 500cd/m^2 で、定電流駆動したところ半減寿命は25時間と極めて短く、実用的ではなかった。また、発光効率 1.7cd/A と低かった。

比較例 5

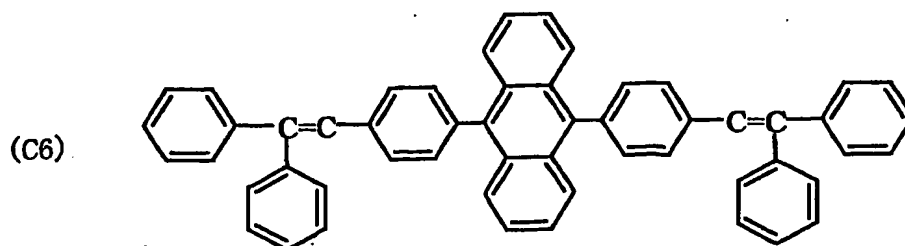
実施例 1 において、化合物 (15) を蒸着する代わりに、下記化合物 (C5)



を蒸着し製膜したこと以外は同様にして有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度 500cd/m^2 で、定電流駆動したところ半減寿命は420 時間と短く、実用的ではなかった。また、発光効率 2.1cd/A と低かった。

比較例 6

実施例 1 において、化合物 (15) を蒸着する代わりに、下記化合物 (C6)



を蒸着し製膜したこと以外は同様にして有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度 500cd/m^2 で、定電流駆動したところ半減寿命は1000時間と長い、高温保存（ 85°C 、500 時間）したところ、発光面の一部に欠陥が発生し、欠陥部は、色が変化した。

以上のように、本発明の化合物を用いた素子は、発光効率が 2cd/A 以上の青色発光が実現可能で、比較例に対し優れている。さらに、長寿命、高耐熱であり、高温保存後も均一発光を維持できる。

産業上の利用可能性

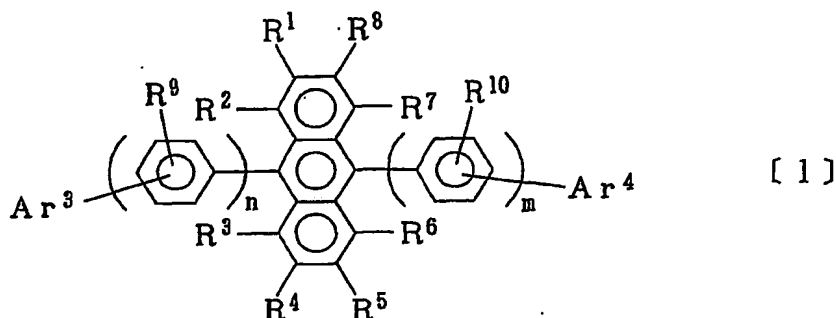
以上、詳細に説明したように、上記〔1〕、〔1'〕及び〔2〕～〔5〕で示されるいずれかの新規化合物を利用した本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光効率が高く、耐熱性に優れ、寿命が長く、色純度が良い青色系に発光する。

このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

請求の範囲

1. 下記一般式〔1〕で示される新規化合物。

一般式〔1〕



〔式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。

Ar^3 及び Ar^4 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素数2～10のアルケニル基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30

の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の複素環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 4 ～ 40 のアルケニル基である。

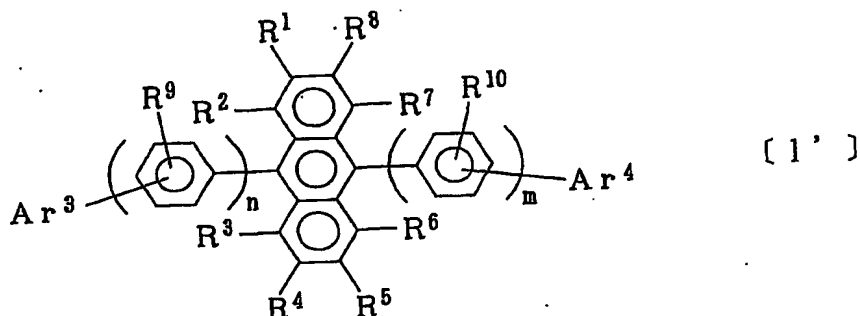
n は 1 ～ 3、 m は 1 ～ 3 である。

ただし、 Ar^3 及び Ar^4 がアルケニル基で、かつ $n=m=1$ の場合を除く。

]

2. 下記一般式〔1'〕で示される新規化合物。

一般式〔1'〕



〔式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリアルオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリアルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7 ～ 30 のアリアルアルキル基、未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10 ～ 30 の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の複素環基である。〕

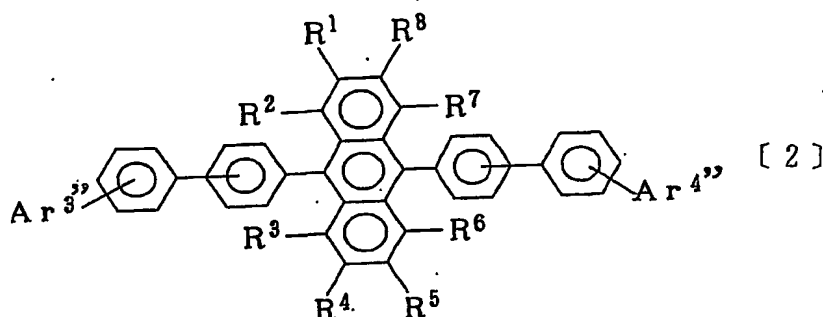
Ar^3 及び Ar^4 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリアル基又は置換もしくは未置換の炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリアルオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1

～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数4～40のアルケニル基である。

nは1～3、mは1～3である。ただし、n=mの場合を除く。]

3. 下記一般式〔2〕で示される新規化合物。

一般式〔2〕



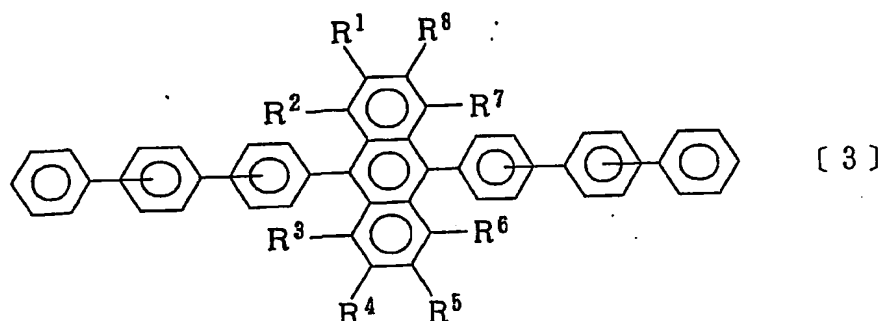
〔式中、R¹～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。〕

Ar^{3''}及びAr^{4''}は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もし

くは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10 ～ 30 の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の複素環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 4 ～ 40 のアルケニル基である。]

4. 下記一般式〔3〕で示される新規化合物。

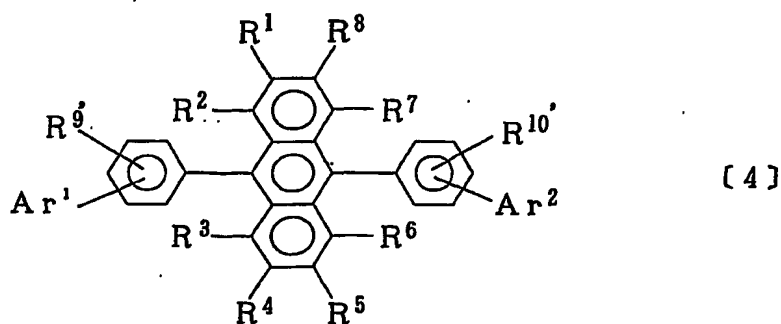
一般式〔3〕



〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7 ～ 30 のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10 ～ 30 の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5 ～ 30 の複素環基である。〕

5. 下記一般式〔4〕で示される新規化合物。

一般式〔4〕



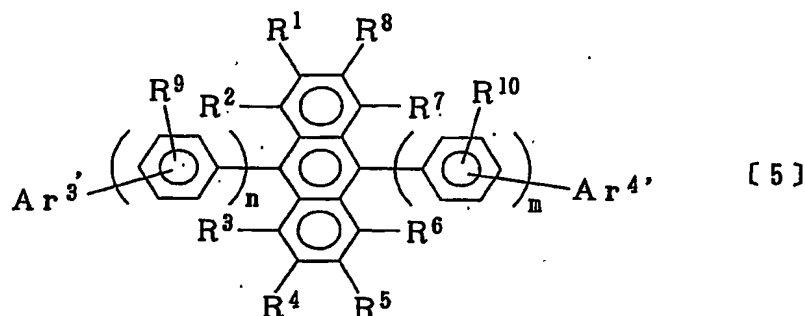
〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基である。

R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 8～30 のアルケニル基である。

Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリール基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基である。〕

6. 下記一般式〔5〕で示される新規化合物。

一般式〔5〕



〔式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。

ただし、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも一つは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、単環基、縮合多環基又は複素環基である。

$Ar^{3'}$ 及び $Ar^{4'}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数8～30のアルケニル基である。

n は1～2、 m は1～2である。〕

7. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が請求項1に記載の新規化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成し

てなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が請求項 2 に記載の新規化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が請求項 3 に記載の新規化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が請求項 4 に記載の新規化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が請求項 5 に記載の新規化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

12. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が請求項 6 に記載の新規化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

13. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 1 に記載の新規化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

14. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 2 に記載の新規化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

15. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成

してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 3 に記載の新規化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

16. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 4 に記載の新規化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

17. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 5 に記載の新規化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

18. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 6 に記載の新規化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

19. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 1 に記載の新規化合物と蛍光性のドーパントとを含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

20. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 2 に記載の新規化合物と蛍光性のドーパントとを含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

21. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 3 に記載の新規化合物と蛍光性のドーパントとを含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

22. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 4 に記載の新規化合物と蛍光性のドーパントとを含有する層である有機エレクトロルミ

ネッセンス素子。

23. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項5に記載の新規化合物と蛍光性のドーパントとを含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

24. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項6に記載の新規化合物と蛍光性のドーパントとを含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

25. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項1に記載の新規化合物を含有する層であり、ピーク波長が460nm以下の発光をする有機エレクトロルミネッセンス素子。

26. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項2に記載の新規化合物を含有する層であり、ピーク波長が460nm以下の発光をする有機エレクトロルミネッセンス素子。

27. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項3に記載の新規化合物を含有する層であり、ピーク波長が460nm以下の発光をする有機エレクトロルミネッセンス素子。

28. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項4に記載の新規化合物を含有する層であり、ピーク波長が460nm以下の発光をする有機エレクトロルミネッセンス素子。

29. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成

してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 5 に記載の新規化合物を含有する層であり、ピーク波長が 460 nm 以下の発光をする有機エレクトロルミネッセンス素子。

30. 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 6 に記載の新規化合物を含有する層であり、ピーク波長が 460 nm 以下の発光をする有機エレクトロルミネッセンス素子。

31. 前記蛍光性のドーパントがアミン系化合物である請求項 19 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

32. 前記蛍光性のドーパントがアミン系化合物である請求項 20 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

33. 前記蛍光性のドーパントがアミン系化合物である請求項 21 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

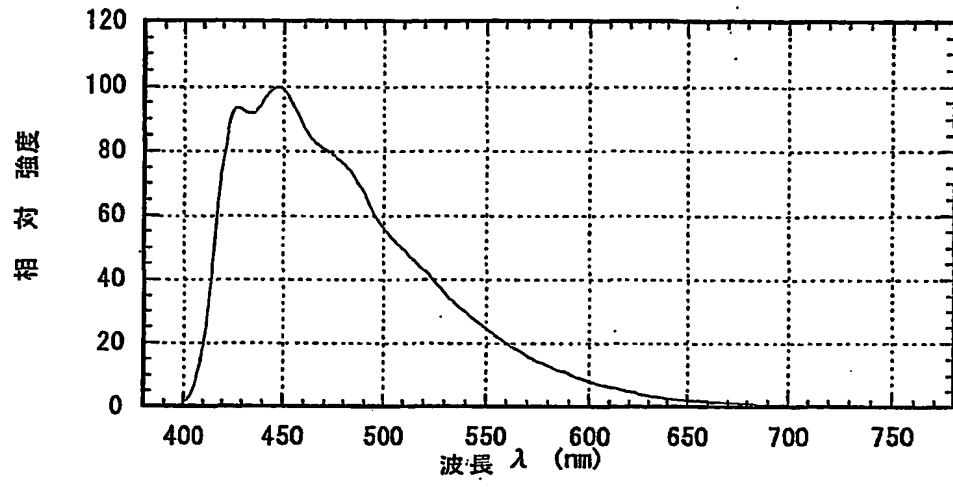
34. 前記蛍光性のドーパントがアミン系化合物である請求項 22 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

35. 前記蛍光性のドーパントがアミン系化合物である請求項 23 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

36. 前記蛍光性のドーパントがアミン系化合物である請求項 24 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.C1 ⁷ C07C15/20, 15/56, C07D333/16, C09K11/06, H05B33/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.C1 ⁷ C07C15/20, 15/56, C07D333/16, C09K11/06, H05B33/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN) , REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 1009041 A2 (Eastman Kodak Company), 14 June, 2000 (14.06.2000) & JP 2000-182775 A & US 2001-51285 A1 Claims; working example; chemical compounds No.5-17,54	1, 7, 13, 19, 25, 31 2-6, 8-12, 14-18, 20-24, 26-30, 32-36
X A	JP 2000-143569 A (Sansei SDI Co., Ltd.), 23 May, 2000 (23.05.2000) & KR 2000-32066 A Claims; working example; formula 8	1, 7, 13, 19, 25, 31 2-6, 8-12, 14-18, 20-24, 26-30, 32-36
X A	JP 2000-53677 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 22 February, 2000 (22.02.2000) (Family: none) Claims; working example; page 5, lines 3, 5 to 6, 8; page 6, lines 2, 6; page 7, lines 3 to 4	1, 6-7, 12-13, 18-19, 24-25, 30-31, 36 2-5, 8-11, 14-17, 20-23, 26-29, 32-35
X	JP 2000-7604 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.2000) (Family: none)	1-2, 6-8, 12-14, 18-20,
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 04 March, 2002 (04.03.02)	Date of mailing of the international search report 12 March, 2002 (12.03.02)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09659

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Claims; working example; chemical compounds Nos. 1-2, 6, 9, 11-12, 14, 18, 20, 23-24, 28-30, 32-34, 38	24-26, 30-32, 36 3-5, 9-11, 15-17, 21-23, 27-29, 33-35
X	JP 11-323323 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.1999) (Family: none)	1, 6-7, 12-13, 18-19, 24-25, 30-31, 36
A	Claims; working example; pages 5 to 6	2-5, 8-11, 14-17, 20-23, 26-29, 32-35
X	JP 8-12969 A (TDK Corporation), 16 January, 1996 (16.01.1996) (Family: none)	1, 7, 13, 19, 25, 31
A	Claims; working example; chemical compound 42	2-6, 8-12, 14-18, 20-24, 26-30, 32-36
X	EP 681019 A2 (TDK Corporation), 08 November, 1995 (08.11.1995)	1-3, 6-9, 12-15, 18-21, 24-27, 30-33, 36
A	& JP 8-12600 A & US 5635308 A Claims; working example; chemical compounds Nos. I, II, III, IV, V, VI, VIII, IX, X	4-5, 10-11, 16-17, 22-23, 28-29, 34-35

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. C1 ⁷ C07C15/20, 15/56, C07D333/16, C09K11/06, H05B33/14		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. C1 ⁷ C07C15/20, 15/56, C07D333/16, C09K11/06, H05B33/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP 1009041 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 2000.06.14 & JP 2000-182775 A & US 2001-51285 A1 特許請求の範囲、実施例、化合物5-17, 54	1, 7, 13, 19 , 25, 31 2-6, 8-12 , 14-18, 20-24 , 26-30, 32-36
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 04.03.02	国際調査報告の発送日 12.03.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 本堂 裕司	4H 9049 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-143569 A (三星エスディアイ株式会社) 2000. 05. 23 &KR 2000-32066 A 特許請求の範囲、実施例、化学式 8	1, 7, 13, 19 , 25, 31 2-6, 8-12 , 14-18, 20-24 , 26-30, 32-36
X A	JP 2000-53677 A (出光興産株式会社) 2000. 02. 22 (ファミリーなし) 特許請求の範囲、実施例、 第 5 頁 3, 5-6, 8 行、第 6 頁 2, 6 行、第 7 頁 3-4 行	1, 6-7, 12-13 , 18-19, 24-25 , 30-31, 36 2-5, 8-11 , 14-17, 20-23 , 26-29, 32-35
X A	JP 2000-7604 A (出光興産株式会社) 2000. 01. 11 (ファミリーなし) 特許請求の範囲、実施例、 化合物 1-2, 6, 9, 11-12, 14, 18, 20, 23-24, 28-30, 32-34, 38	1-2, 6-8 , 12-14, 18-20 , 24-26, 30-32 , 36 3-5, 9-11 , 15-17, 21-23 , 27-29, 33-35
X A	JP 11-323323 A (凸版印刷株式会社) 1999. 11. 26 (ファミリーなし) 特許請求の範囲、実施例、第 5-6 頁	1, 6-7, 12-13 , 18-19, 24-25 , 30-31, 36 2-5, 8-11 , 14-17, 20-23 , 26-29, 32-35
X A	JP 8-12969 A (ティーディーケイ株式会社) 1996. 01. 16 (ファミリーなし) 特許請求の範囲、実施例、化合物 42	1, 7, 13, 19 , 25, 31 2-6, 8-12 , 14-18, 20-24 , 26-30, 32-36
X A	EP 681019 A2 (TDK Corporation) 1995. 11. 08 &JP 8-12600 A &US 5635308 A 特許請求の範囲、実施例、 化合物 I, II, III, IV, V, VI, VIII, IX, X	1-3, 6-9 , 12-15, 18-21 , 24-27, 30-33 , 36 4-5, 10-11 , 16-17, 22-23 , 28-29, 34-35